ÜBER DAS VERHALTEN VON SCHWERMETALLEN UND CHLORORGANISCHEN VERBINDUNGEN BEI DER KLÄRSCHLAMMKOMPOSTIERUNG

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

MARTIN VÖLKER
aus Bad Hersfeld

1986

Über das Verhalten von Schwermetallen und chlororganischen Verbindungen bei der Klärschlammkompostierung

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Martin Völker
aus Bad Hersfeld

1986

Tag der mündlichen Prüfung 3. Juli 1986

Dekan	:	Prof. Dr. K.- A. Kovar
1. Berichterstatter	:	Prof. Dr. P. Krauß
2. Berichterstatter	:	Prof. Dr. H. Hagenmaier

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1983 bis Dezember 1985 unter Leitung von

Prof. Dr. P. Krauß

im Chemischen Institut der Universität Tübingen durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Lehrer Prof. Dr. P. Krauß für sein stetes Interesse, die anregenden Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima.

Des weiteren danke ich Herrn Prof. H. Hagenmaier und Herrn Dr. J. Gelinek für die großzügige Erlaubnis zur Benutzung von Gerätschaften.

Inhalt

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Schwermetalle	4
2.1.	Bodenbestandteile und Bindungsformen von Metallen	5
2.1.1.	Bestandteile	5
2.1.2.	Metallbindungsformen	6
2.2.	Einfache Extraktionsmethoden	12
2.2.1.	Varianten	12
2.2.2.	Pflanzenverfügbarkeit	15
2.3.	Sequentielle Extraktion	17
2.3.1.	Varianten	18
2.3.2.	Eigene Vorgehensweise	25
2.4.	Ergebnisse	26
2.4.1.	Beschreibung der Proben	26
2.4.2.	Glühverlust und pH-Wert	28
2.4.3.	Fraktionierung	29
2.4.3.1.	Absolutwerte	29
2.4.3.2.	Prozentuale Verteilung	35
2.4.3.3.	Dialyse	45
2.4.3.4.	Qualitative Betrachtungen	46
2.5.	Diskussion	49
2.5.1	Beurteilung des Rotteverlaufs	49
2.5.2.	Sequentielle Extraktion	51
2.5.3.	Zusammenfassung	56
3.	Summenparameter EOCl	57
3.1.	Methoden	57
3.1.1.	Verfahren zur Bestimmung von Summenparametern	57
3.1.2.	Eigene Vorgehensweise	60
3.1.3.	Bestimmung von löslichem Chlorid und Gesamtchlor	61

3.1.4. Untersuchungen zur Qualitätssicherung 63
3.2. Ergebnisse und Diskussion 71
3.3. Zusammenfassung
4. Chlororganische Einzelsubstanzen 74
4.1. Methoden 76
4.1.1. PCB's und Pestizide 76
4.1.2. Phenole 80
4.1.3. Wasserdampfflüchtige Verbindungen 81
4.2. Ergebnisse 89
4.3. Diskussion 93
4.4. Zusammenfassung und Ausblick 96
5. Experimenteller Teil 97
5.1. Modellrotte 97
5.2. Sequentielle Extraktion der Metalle 98
5.3. Glühverlust 99
5.4. EOCl 99
5.5. Dialyse 100
5.6. Chromsäureaufschluß 101
5.7. Pestizide und PCB's 101
5.8. Phenole 102
5.9. SCDE 102
5.10. Veresterung von Trichloressigsäure 103
5.11. Gaschromatographie 103

Literatur 105

Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AOX	Adsorbable organic halogen
DDD	2,2-Bis(p-Chlorphenyl)-1,1-dichlorethan
DDE	2,2-Bis(p-Chlorphenyl)-1,1-dichlorethylen
DDT	2,2-Bis(p-Chlorphenyl)-1,1,1-trichlorethan
DTPA	Diethylentriaminopentaessigsäure
ECD	Electon-Capture-Detektor
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EOCl	Extractable organic Chlorine
EOX	Extractable organic halogen
EPA (US)	Enviromental Protection Agency (USA)
GC (/MS)	Gaschromatographie (/Massenspektroskopiekopplung)
GV	Glühverlust
HCB	Hexachlorbenzol
HCH	Hexachlorcyclohexan
LLE	Liquid-liquid-extraction
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCP	Pentachlorphenol
POX	Purgeable organic halogen
ppb	parts per billion (mg/t)
ppm	parts per million (mg/kg)
relstd	relative Standardabweichung
RV	Rotteverlust
SCDE	Steam-codestillation-extraction
SDE	Steam-destillation-extraction

1. Einleitung und Problemstellung

Aufgrund der unleugbaren Fortschritte, die im Verlauf der letzten 20 Jahre auf dem Gebiet des Gewässerschutzes stattfanden, fällt in immer noch wachsendem Maße das Folgeprodukt Klärschlamm zur Beseitigung an. Über den Verbleib des zur Zeit produzierten Klärschlamms (ca 30 Mio. t/a) gibt die folgende Tabelle Auskunft :

Tabelle 1 : Klärschlammverwertung (1)

Großenklasse (EW)	Zahl der EW / Klarschlamm TM(t/a)	Verbrennung TM(t/a)	Kompostierung TM(t/a)	Deponie TM(t/a)	Ldw Verwert TM(t/a)	Dep.+Landw TM(t/a)	Sonstige TM(t/a)
< 2 000	31 230 / 2 200			501 (23)	1 272 (58)	427 (19)	
2 000- 5 000	115 023 / 4 754			1 057 (22)	2 963 (62)	734 (15)	
5 000- 10 000	322 022 / 16 254			1 480 (9)	9 128 (56)	5 646 (35)	
10 000- 20 000	1 205 241 / 42 781	733 (2)	1 108 (3)	13 359 (31)	20 859 (49)	5 821 (14)	901 (2)
20 000- 50 000	2 073 530 / 100 347	3 243 (3)		33 338 (33)	32 569 (32)	23 628 (24)	7 567 (8)
50 000- 100 000	3 017 323 / 114 991	8 567 (7)	8 190 (7)	45 323 (39)	29 824 (26)	19 488 (17)	3 599 (3)
> 100 000 ohne Stadtstaaten	9 146 111 / 278 220	31 933 (11)		147 755 (53)	68 726 (25)	14 259 (5)	15 547 (6)
SUMME	15 910 490 / 559 547	44 476 (8)	9 298 (1,7)	242 814 (43)	165 341 (30)	70 002 (13)	27 614 (5)

Durch seinen Gehalt an Stickstoff, Phosphor und organischer Substanz an sich ein wertvoller Dünger, sind seiner Verwendung in der Landwirtschaft durch teilweise erhebliche Gehalte an toxischen Schwermetallen Grenzen gesetzt. Auch seitens der Seuchenhygiene werden gegen die Verwendung von Klärschlamm auf Kulturböden Bedenken erhoben, die eine Stabilisierung des Rohschlamms durch Ausfaulen oder Pasteurisieren erfordern.

Als Alternative zur gängigen, relativ teuren und störanfälligen Faulung wurde, zeitweise mit staatlicher Förderung, die aerobe Schlammstabilisierung durch Kompostierung propagiert, bei der durch die Rottetemperaturen zwischen 60 und 70 Grad Celsius zugleich eine Hygienisierung erzielt wird. Dies hat, vor allem in Süddeutschland, zum Bau von ca. 20 Anlagen zur Klärschlammkompostierung geführt (Vgl. 2), die 1.7 % der bundesrepublikanischen Produktion verarbeiten. Ein weiterer Zubau scheint vorläufig nicht in Aussicht, da wie beim Müllkompost Absatzschwierigkeiten wegen vermeintlich oder tatsächlich überhöhter Schadstoffgehalte bestehen.

Daß diese Arbeit sich mit einem so unbedeutenden und scheinbar wenig zukunftsträchtigen Verfahren befaßt, hat seinem Grund in den intensiven und bei erhöhter Temperatur ablaufenden Stoffwechselvorgängen bei der aeroben Rotte, die Anlaß zu der Spekulation gaben, mögliche Veränderungen von Schadstoffen gleichsam im Zeitraffertempo zu beobachten.

Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit waren mögliche Änderungen in der Bindungsgsform von Schwermetallen, die sich auf die Pflanzenverfügbarkeit auswirken können, und andererseits ein potentieller Abbau chlororganischer Verbindungen. Untersucht wurden Proben aus den Kompostwerken Dettenhausen und Denkendorf.

In Dettenhausen wird nach dem System "Kneer" kompostiert. Der entwässerte, mit Sägespänen (Kohlenstoffträger) und Kompost vermischte Schlamm, wird mit einem Trogkettenförderer oben in einen wärmeisolierten Turmreaktor eingetragen, der von unten nach oben von Druckluft durchströmt wird. Am Fuß des Rotteturms fördert eine rotierende Schneckenfräse

den Frischkompost. Beschickung und Austrag erfolgen diskontinuierlich, in der Regel einmal täglich.

In Denkendorf wird ein ähnlich wie oben zusammengesetztes Rohprodukt in Klappbodenzellen kompostiert. Fünf solcher Zellen sind übereinander angeordnet und öffnen nacheinander von unten nach oben ihre Böden. Dadurch fällt der Inhalt der untersten Zelle auf ein Austragsband, der Inhalt der übrigen Zellen in die jeweils darunterliegende, die oberste wird nun wieder mit Rohprodukt gefüllt. Beschickung und Austrag geschieht ebenfalls täglich. Die Preßluft tritt durch die Böden und seitliche Öffnungen in das rottende Material ein.

Zusätzlich zur Beprobung der beiden Werke wurden vier Modellrotteexperimente angestellt, um einige einheitliche und unter kontrollierbaren Bedingungen kompostierte Proben zu erhalten.

2. Schwermetalle

Seit dem Inkrafttreten der Klärschlammverordnung im Jahre 1982 sind in der Bundesrepublik die Gehalte der Metalle Pb, Cu, Cr, Ni, Zn, Cd und Hg in Klärschlämmen für die Ausbringung auf landwirtschaftlich genutzten Flächen begrenzt. Die Bestimmung der Metallgehalte erfolgt durch Königswasseraufschluß und Atomabsorption mit den so erhaltenen Lösungen. Mit dieser Bestimungsmethode werden praktisch alle Metalle in der Matrix erfaßt, mit Ausnahme der in Silicat- und anderen chemisch sehr widerstandsfähigen Mineralien enthaltenen, die erst durch einen Aufschluß mit Flußsäure oder geschmolzenen Alkaliboraten zugänglich werden. Sie repräsentieren jedoch ohnehin nur die natürliche Hintergrundbelastung.

Eine derartige Begrenzung der Gesamtgehalte ist beim derzeitigen Wissensstand sicherlich die sinnvollste Lösung, sie stößt jedoch an Grenzen, wenn man die Vielfalt natürlicher Bodentypen betrachtet, deren pH-Wert und Zusammensetzung in weiten Grenzen variiert. Diese Faktoren, besonders der pH-Wert, der Gehalt an organischer Substanz, Eisen, Mangan und Aluminium sind maßgeblich für den pflanzenverfügbaren und damit eventuell auch phytotoxischen Metallgehalt eines Bodens. So fanden Häni und Gupta (3) in einem sauren Sandboden leichtlösliches Zink in phytotoxisch kritischer Konzentration bereits bei einem Gesamtgehalt von nur 70 ppm, also weit unterhalb des Kloke-Wertes (300 ppm). Andererseits ist aus der Bodenkunde bekannt, daß auf alkalischen Böden nicht selten Mangelerscheinungen von essentiellen Spurenelementen auftreten, obwohl ausreichende Gesamtgehalte bestimmt werden (vgl. 3a). Dies führte schon früh zu Versuchen, den pflanzen-

verfügbaren Metallgehalt in Böden mit Hilfe "spezifischer" Extraktionsmittel wie Salzlösungen, verdünnten Säuren oder Komplexbildnern zu bestimmen. Bevor darauf näher eingegangen wird, sollen zunächst die Bestandteile eines Bodens und die möglichen Bindungsformen von Metallen darin beschrieben werden. Die beschriebenen Mechanismen sind mit einigen Einschränkungen auch auf Klärschlamme und Sedimente übertragbar.

2.1. Bodenbestandteile und Bindungsformen von Metallen

2.1.1. Bestandteile

Ein Boden ist eine sehr komplexe Mischung primärer und sekundärer Mineralien und organischer Zersetzungsprodukte mit Korngrößen zwischen 0.2 cm (Sand, Kies) und 2 um (Ton). Die Zusammensetzung wird bestimmt durch die Art des anstehenden Gesteins, Klima, Alter und die Form der Bewirtschaftung. Man unterscheidet folgende Hauptkomponenten (nach 2):

a) **primäre Minerale** aus dem anstehenden Gestein

b) **sekundäre Minerale**, hier sind an erster Stelle die manigfaltigen Tone zu nennen, außerdem die Oxide, Hydroxide und Oxidhydrate von Eisen, Mangan, Aluminium, Silicium und Titan. Während Si und Ti hauptsächlich als reine Oxide vorliegen tritt Aluminium am häufigsten als Gibbsit (gamma-$Al(OH)_3$) auf, Eisen als Goethit (alpha-FeOOH) und Hämatit (alpha-Fe_2O_3) und Mangan schließlich, aufgrund seiner zwischen 2 und 4 variablen Oxidationsstufen, meist in Form nichtstöchiometrischer Verbindungen, in die zum Ladungsausgleich Alkali- und Erdalkaliionen eingebaut werden wie bei Tonmineralien. Von besonderer Bedeutung sind die amorphen Eisen-, Mangan- und Aluminiumhydroxide, die sich in

Form dünner Überzüge auf Bodenpartikeln niederschlagen.

c) **organische Bodenbestandteile** sind, neben weitgehend unzersetzten Pflanzenteilen der Streuschicht, die summarisch als Humus bezeichneten hochmolekularen Endprodukte des Stoffwechsels der Bodenmikrofauna. Ihre Zusammensetzung ist abhängig von den Entstehungsbedingungen und bis heute noch nicht völlig geklärt. Es wurden als Strukturelemente u.a. phenolische und Alkoholhydroxylgruppen, Carboxyl-, Keto-, Amino- und Mercaptogruppen, sowie Ätherbrücken identifiziert. Die Einteilung erfolgt phänomenologisch in wasserlösliche Fulvinsäuren mit Molekulargewichten von einigen tausend Daltons, in verdünnten Alkalien lösliche Huminsäuren (Molekulargewichte um zehntausend Dalton) und unlösliche Humine mit Molekulargewichten bis zu einer Million. Fulvinsäuren unterscheiden sich von Huminsäuren durch einen höheren Sauerstoffgehalt in Form von Carboxyl- und Phenolgruppen und können bis zu 30% Polysaccharide enthalten. Die Huminstoffe kommen als diskrete Teilchen oder sorbiert auf der Oberfläche von Tonmineralien und Oxiden vor.

Neben dem Humus findet man im Boden noch eine Vielzahl niedermolekularer organischer Verbindungen wie Oxal-, Zitronen-, Ketoglutar- und Salicylsäure, Brenzcatechin, Salicylaldehyd und Aminosäuren, die hier besonders wegen ihrer Wirksamkeit als Chelatbildner erwähnenswert sind.

2.1.2. Metallbindungsformen

Aufgrund der chemischen Eigenschaften von Metallkationen sind fünf mögliche Bindungsformen denkbar.

a. Die Kationen können im Porenwasser in echter Lösung vorliegen.

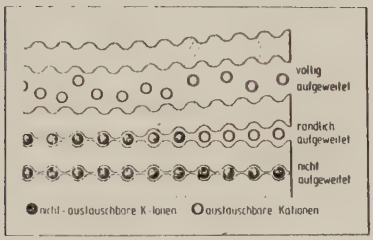
b. Die Kationen können an der Oberfläche von Metalloxiden und -hydroxiden adsorbiert sein. Das Konzept schwermetallspezifischer Adsorptionsstellen auf der Oberfläche von Metalloxiden/hydroxiden ist inzwischen allgemein akzeptiert. Es wurde aus der Beobachtung gefolgert, daß Adsorption von Schwermetallen bereits aus sehr verdünnten Lösungen (10^{-6} molar)in Gegenwart eines großen Überschusses an Caionen stattfindet (4). Die Konzentration dieser spezifischen Adsorptionsstellen ist in der Regel < 0.1 % der insgesamt vorhandenen Adsorptionsstellen (5). Die Adsorptionskraft der Oxidhydrate nimmt vom Mangan über Eisen zum Aluminium ab (6). Die Spezifität der Adsorption wächst mit der Neigung der Metallionen zur Bildung von Hydroxokomplexen $M(OH)^+$ in der Reihe Cd, Ni, Pb. Die Adsorption nimmt mit wachsendem pH-Wert zu und ist oberhalb pH 8 für diese Metalle quantitativ (6a). In dieser Untersuchung an einem synthetischen Goethit wurde außerdem festgestellt, daß ein Teil der adsorbierten Metalle, der mit der Reaktionszeit zunimmt, auch mit konzentrierter Salpetersäure nicht mehr desorbierbar war und erst nach vollständiger Auflösung der Goethitpartikel in Flußsäure wiedergefunden wird. Diese Beobachtung, die auch an realen Sedimentproben gemacht wurde (7) erklären die Autoren durch Einlagerung der Fremdionen in ein defektes Goethitgitter (Occlusion).

Eine detaillierte Beschreibung der Oberflächenstruktur synthetischer Aluminium- und Siliciumoxide/hydroxide, die ein zumindest qualitatives Verständnis der Adsorptionsvorgänge erlaubt, findet sich bei Snyder (8). Danach sind die wichtigsten Adsorptionstellen auf Kieselgeloberflächen "freie" Hydroxylgruppen, was die oben angegebene Reihenfolge der

Spezifität erklären könnte.

c. Ionenaustausch

Die Annahme von Ionenaustauschvorgängen wird in der Bodenkunde als wichtigster Prozeß für den Ionenhaushalt eines Bodens angesehen. In den USA hat die, durch mehrfache Extraktion mit Salzlösungen bestimmte, Kationenaustauschkapazität sogar Eingang in die Festlegung von Grenzwerten für Schwermetalle in Klärschlämmen für den Gebrauch in der Landwirtschaft gefunden (9 S. 180). Zum Ionenaustausch sind grundsätzlich geladene Gruppen notwendig, an die im Falle des Kationenaustauschs verschiedene Metallionen gebunden sein können, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Geladene Gruppen der Bodenbestandteile zerfallen in solche mit permanenter Ladung, die weitgehend pH unabhängig ist, und solche mit variabler pH-abhängiger Ladung. Erstere sind die Tonmineralien, in denen die Silikatschichten durch isomorphen Ersatz von vierwertigem Silizium durch dreiwertiges Eisen oder Aluminium negativ geladen sind. Die zum Ladungsausgleich zwischen die Schichten eingelagerten Alkali- und Erdalkaliionen sind prinzipiell gegen andere Kationen austauschbar. Die Austauschkapazität verschiedener Tonmineralien ist sehr unterschiedlich und hängt vor allem davon ab, ob es sich um aufweitbare, wie Smectite und Vermiculite handelt, bei denen sämtliche zur Ladungskompensation eingebauten Kationen austauschbar sind, oder um nicht aufweitbare (z.B. Illit), wo nur die am Rand der Schichtpakete befindlichen verfügbar sind.



Schema eines Illits mit einer nicht aufgeweiteten, einer randlich aufgeweiteten und einer durchgehend aufgeweiteten (vermiculitischen oder smectitischen) Schicht

Abbildung 1 (3a)

Variable Ladungen können durch Dissoziation von MOH oder $M(OH)_2$ an der Oberfläche von Metalloxiden/hydroxiden enstehen, allerdings geschieht dies bei Eisen- und Aluminiumhydroxiden erst ab pH 8-9, unterhalb dieses pH-Wertes tragen sie positive Oberflächenladungen. Da jedoch Phosphat- und Silicatanionen spezifisch adsorbiert werden, kann auch bei niederen pH-Werten eine zum Ionenaustausch fähige Doppelschicht gebildet werden, außerdem besteht die Möglichkeit der Adsorption negativ geladener metallorganischer Komplexe.

Eine zweite quantitativ weit bedeutendere Gruppe negativer Ladungen entsteht durch Dissoziation von Carboxyl- oder Phenolfunktionen der Huminstoffe. Die Carboxylgruppen haben pK_s-Werte zwischen 4 und 5 (entsprechend etwa Essigsäure) und stellen bei den üblicherweise schwach sauren bis neutralen pH-Werten mitteleuropäischer Böden die hauptsächlichen Austauschplätze der organischen Fraktion.
Für einen idealen Ionenaustauscher S gilt eine Gleichgewichtsbeziehung $SM^{2+} + N^{2+} \rightleftharpoons SN^{2+} + M^{2+}$

wobei die Lage des Gleichgewichts nur von den Konzentrationen von M^{2+} und N^{2+} und stoffspezifischen Konstanten abhängt. Auf dieser theoretischen Überlegung basieren auch die Verfahren, die Austauschkapazität eines Bodens oder auf Austauscherplätzen gebundene Metalle mit einem großen Überschuß einer Salzlösung zu bestimmen.

Während isolierte Tonmineralien oder Huminsäuren obige Gesetzmäßigkeit noch annähernd befolgen, gibt es zahlreiche Beispiele abweichenden Verhaltens bei Experimenten mit realen Proben (3 S. 255), deren Gleichgewichtslage oft besser durch Adsorptionsisothermen Langmuir- oder Freundlichschen Typs beschrieben wird (f. Klärschlamm vgl. 10). Esser und Bassam (11) stellten für die Beweglichkeit von Cd in Böden (bestimmt als $Ca(NO)_3$-Auszug) eine geringe Abhängigkeit von der Kationenaustauschkapazität im Vergleich zum Einfluß von Mineralbestand und Gehalt an organischem Kohlenstoff fest.

Man kann annehmen, daß eine saubere Trennung zwischen Ionenaustausch und Adsorption in der Praxis nicht möglich ist.

d. Komplexbildung

Die Komplexbildung durch niedermolekulare Chelatbildner kann im Boden zu einer Erhöhung der Metallöslichkeit führen, die bis zum Hundertfachen des Werts beträgt, den man aufgrund der Löslichkeitsprodukte von Karbonaten, Hydroxiden und Sulfiden erwarten würde (12). Die komplexierende Wirkung der natürlichen Bodenlösung kann stärker sein, als die einer verdünnten (10^{-4} M) EDTA-Lösung (13). Während die niedermolekularen Stoffe und, in Grenzen, auch die Fulvinsäuren die Löslichkeit von Metallen erhöhen, können entsprechende

(zur Chelatbildung fähige) Gruppierungen, die an die Huminstoffe gebunden sind, auch das Gegenteil bewirken. Die relative Stabilität der Huminstoffkomplexe nimmt nach Pickering (4) in der Reihe

$Fe^{3+} > Al^{3+} >> Fe^{2+} > Cu^{2+} >> Zn^{2+} > Co^{2+} > Pb^{2+} > = Ca, Mn, Mg^{2+}$

ab, während Kerndorf und Schnitzer (14) die Reihe

Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, $Cr^{3+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$, $Ni^{2+} > Mn^{2+}$

angeben, die zudem noch pH-abhängig ist. Die Unterschiede können sowohl durch die Herkunft der für die Untersuchungen verwendeten Huminsäuren, als auch durch die zur Isolation angewendeten Techniken bedingt sein. So ist z.B. bei der häufig angewandten Extraktion von Humin- und Fulvinsäuren mit Natronlauge eine Veränderung des Materials sehr wahrscheinlich. Dementsprechend fanden Holtzclaw et al. (15) mit dieser Methode bei der Extraktion vonBoden/Klärschlamm-Gemischen aus einer Schlammlagune, die nach abnehmender extrahierter Menge geordnete Reihe Ni, Cu, Cd, Zn, Al, Fe, die weder mit einer der obigen Stabilitätsreihen noch etwa mit der Neigung zur Hydroxokomplexbildung im Einklang steht. Einen allgemeinen Überblick über die Wechselwirkung von Huminstoffen mit Umweltchemikalien gibt Choudry (15b).

e. Feste Phasen

In löslicher Form in Böden eingebrachte Metalle können mit vorhandenen Anionen schwerlösliche Salze bilden (Karbonate, Hydroxide, Sulfide) oder als Spurenbestandteile von Eisen- oder Aluminiumhydroxid mitgefällt werden. Die Ausfällung auf Oberflächen von Tonmineralien kann schon bei Konzentrationen unterhalb des Löslichkeitsproduktes des entsprechenden Silikats erfolgen (16), wobei die Übergänge zur Adsorption,

eventuell gefolgt von Okklusion (vgl. c) sicher fließend sind.

Andererseits fanden Oakley et al. (17) in einer Studie an einem Modellsediment aus Betonit (Sammelbezeichnung verschiedener, aufweitbarer Smectite), Sand, Huminstoffen und Eisensulfid trotz der Schwerlöslichkeit der Sulfide den größten Anteil zugesetzter Metalle in den anderen Fraktionen des Sedimentes.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Bindungsformen der Metalle unter natürlichen Bedingungen mit dem oben wiedergegebenen Begriffsapparat höchstens näherungsweise beschrieben werden können. Die analytischen Schwierigkeiten sind einerseits in der Vielzahl ineinandergreifender Faktoren begründet, zum anderen ist unser Wissen auf einigen Gebieten, wie der Chemie der Oberflächen, noch recht dürftig. Eine generelle Rangfolge für die Sorptionskapazität der diskutierten Bindungsformen ist

Manganoxide > Humussubstanzen > Eisenoxidhydrate > Tonmineralien (18).

2.2. Einfache Extraktionsmethoden

2.2.1. Varianten

Wie schon erwähnt wurden einfache Extraktionen von Böden ursprünglich in der Bodenkunde angewendet, um den pflanzenverfügbaren Gehalt essentieller Spurenelemente zu bestimmen. Später wurden solche Verfahren dann auch zur Bewertung metallkontaminierter Sedimente, Schlämme und Böden vorgeschlagen. Sauerbeck u. Rietz (19) haben 25, von verschie-

denen Autoren empfohlene, Extraktionsmethoden an drei belasteten Böden erprobt, und mit den Aqua Regia-löslichen Gehalten verglichen. Die untersuchten Extraktionsmittel lassen sich in fünf Gruppen A-E einteilen :

A. Verdünnte Alkalien

		pH
1.	0.1 N NaOH	13.1
2.	1 N NaOH	13.7

B. Salzlösungen

3.	0.1 N $NaNO_3$	6
4.	1 N $NaNO_3$	5.7
5.	0.1 N $Ca(NO_3)_2$	5.8
6.	1 N $Ca(NO_3)_2$	5.2
7.	0.1 N $CaCl_2$	5.7
8.	1 N $CaCl_2$	5.8
9.	2 N $CaCl_2$	5.8
10.	2 N $MgCl_2$	6.8
11.	0.55 N $(COO)_2(NH_4)_2$	3.3
12.	1 N $(CH_3COO)NH_4$	7

C. Salz/Säure Mischungen

13.	0.03 N NH_4F/0.1 N HCl	1.8
14.	0.1 N $(CH_3CHOHCOO)NH_4$/0.4 N CH_3COOH	3.7
15.	0.1 M $(CH_3CHOHCOO)_2Ca$/0.1 M $(CH_3COO)_2Ca$ /0.3 M CH_3COOH	4.2
16.	0.5 M $(CH_3COO)NH_4$/0.5 M CH_3COOH	4.7

D. Komplexbildner

17.	0.005 M DTPA/0.1 M TEA/0.01 M $CaCl_2$	7.3
18.	0.005 M DTPA/1 M NH_4HCO_3	7.8
19.	0.05 N $(NH_4)_2EDTA$	4.3
20.	0.5 N $(CH_3COO)NH_4$/0.02 M EDTA	4.1

E. Verdünnte Säuren

21.	2 N CH_3COOH	2
22.	0.1 N HCl	0.9
23.	0.1 N HNO_3	0.9
24.	0.5 N HNO_3	0.2
25.	2 N HCl	0

Abbildung 2 : Extraktionsausbeuten mit verschiedenen Extraktionsmitteln (19)

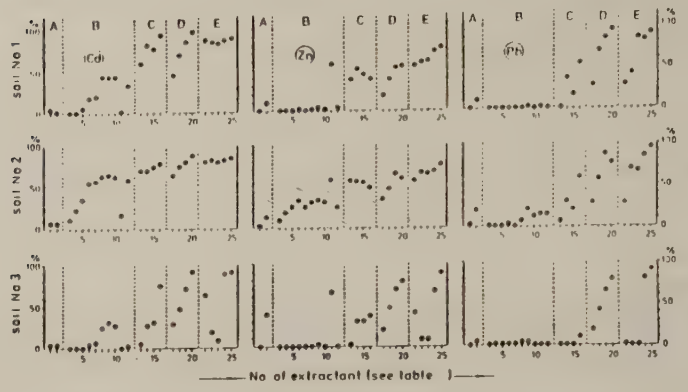


Abbildung 2 gibt die Ergebnisse dieser Arbeit für Cd, Zn und Pb graphisch wieder. Die Prozentangaben beziehen sich auf den mit mit Königswasser extrahierbaren Gehalt der untersuchten Böden (100 %).

Sie zeigen neben großen Unterschieden zwischen den einzelnen Böden und zwischen den Metallen einige allgemeine Tendenzen. Die verdünnten Alkalien extrahieren generell nur geringe Mengen der untersuchten Metalle. Die Salzlösungen, die theoretisch die austauschbaren Kationen erfassen sollen , extrahieren sehr unterschiedliche Mengen von Metallen. Salze zweiwertiger Ionen (Ca, Mg) geben höhere Ausbeuten als entsprechende Alkalisalze ; Erdalkalichloride und Ammonacetat größere als Nitrate. Letzteres erklärt sich wohl durch Komplexbildung. Von den Pufferlösungen war der Ammonacetat/ Essigsäurepuffer (pH 4.7, letzter Punkt in Gr.C der Abb.) am effektivsten, obwohl er nicht den kleinsten pH der untersuchten Lösungen hatte, während bei den verschiedenen Komplexbildnern der pH-Wert der ausbeutebestimmende Faktor

zu sein scheint. Mit verdünnten Säuren werden im allgemeinen zwar große Teile des Gesamtgehalts extrahiert, doch sind die Ergebnisse stark vom Bodentyp abhängig, da z.B. sehr kalkhaltige Böden wie Nr. 3 die Säure vollständig neutralisieren können.

Eine Modifikation der einfachen Extraktionsverfahren, die natürliche Verhältnisse simulieren soll, ist die Elution in Säulen (20-22). Die ersten Eluatfraktionen ergeben vergleichbare Konzentrationen wie Extraktion durch Schütteln mit anschließendem Zentrifugieren, mit steigendem Elutionsvolumen fällt die Konzentration rasch auf ein niedriges konstantes Niveau (21). Eine ähnliche Beobachtung machten Salomons und Förstner (23) bei mehrfacher Anwendung einer $MgCl_2$ Extraktion. Dies spiegelt nach Ansicht der Autoren die Löslichkeit der Karbonate wieder, doch können praktisch alle auf Gleichgewichten basierenden Bindungsformen einen Beitrag leisten.

Beweglichkeit und Extrahierbarkeit von Metallen fallen mit steigendem pH-Wert, Gehalt an Ton und organischer Substanz. Für die pH Abhängigkeit gilt die Reihenfolge Cd >= Zn > Ni > Cu > Pb (24).

2.2.2. Pflanzenverfügbarkeit

Zahlreich sind Versuche, aus Böden extrahierbare Metalle mit Konzentrationen in Pflanzen zu korrelieren. Häni und Gupta (3) fanden bei Topfexperimenten mit Klärschlamm/Boden-Mischungen 1 M $NaNO_3$ als geeignet zur Vorhersage von Pflanzengehalten von Cd, Cu und Zn. Allerdings wurden in den Experimenten unrealistisch große Mengen, überdies mit $CdSO_4$ angereicherter, Klärschlamm im Verhältnis zum Boden ange-

wendet. Haq, Bates, Soon (25) fanden ebenfalls in Topfexperimenten mit 46 unterschiedlich kontaminierten Böden 1 M Ammonacetat als bestes Extraktionsmittel für pflanzenverfügbares Zn, 0.05 N Essigsäure für Cd und Ni, während der Cu-Gehalt der Pflanzen mit keinem der untersuchten Extraktionmittel korrelierte.Lee, Folsom und Bates (26) wiederum fanden hochsignifikante Korrelationen zwischen DTPA-extrahierbaren Metallen und den Gehalten in zwei Halophyten. Die Aufzählung ließe sich erweitern, doch sei hier auf die zusammenfassenden Darstellungen in den Übersichtsartikeln von Pickering, Hoffmann, Croessmann und Seifert (3, 27, 28) verwiesen.

Man kann den derzeitigen Kenntnisstand dahingehend zusammenfassen, daß die Schwermetallaufnahme durch Pflanzen abhängt

a. vom Metall (Cd > Zn > Cu > Pb)

b. von der Pflanzenspezies und den untersuchten Pflanzenteilen (Früchte<Sproß<Wurzel) und

c. von der Bodenbeschaffenheit (29).

Angesichts dessen ist nicht zu erwarten, daß sich ein für alle Metalle, Pflanzen- und Bodentypen gleichermaßen geeignetes chemisches Extraktionsmittel finden läßt. Man kann allerdings die unter milden Bedingungen, also mit Salzlösungen, Puffern >= pH 5 und Komplexbildnern, extrahierbaren Gehalte labiler Metallspezies als kurz- und mittelfristig verfügbar ansehen.

Es bleibt festzustellen, daß die Anwendung von Klärschlamm die verfügbaren Metallgehalte in Böden zumindest kurzfristig

steigert (30), was sich in erhöhten Schwermetallgehalten von Kulturpflanzen auf klärschlammgedüngten Feldern niederschlägt (31, 32).

2.3. Sequentielle Extraktion

Sequentielle Extraktionsmethoden wurden zuerst für geochemische Fragestellungen verwandt (33, 34), später auch zur Untersuchung anthropogener Metallemissionen und ihrer Auswirkungen auf die Umwelt. Die Anwendung mehrerer aufeinanderfolgender "phasenspezifischer" Chemikalien war von der Erwartung geleitet, auf diese Weise Einsichten über die Verteilung von Metallen auf die verschiedenen Bindungsformen und ihre Wechselbeziehungen zu gewinnen. Inzwischen herrscht unter den Anwendern sequentieller Extraktionstechniken weitgehende Einigkeit, daß, unbeschadet der Existenz oder Nichtexistenz diskreter Phasen (s. 2.1.2.), auch die verwendeten Reagentien nicht streng phasenspezifisch sind, wie mit Modellversuchen an synthetischen Phasen gezeigt werden konnte (35) und in Abbildung 3 zusammengefaßt ist :

Abbildung 3 : Phasenspezifität von Extraktionsmitteln (4)

Extraktions Prozeß	Bindungsmechanismus						
	Ionen-tausch	Oberflächen Adsorption	Fällung (CO_3,S,OH)	Mitfällung (amorphe Fe-Oxide)	Organische Phasen	Einschluß in krist. Fe-Oxide	Mineral-gitter
Elektrolyt	$MgCl_2$	---→					
Essigsäure (Puffer) (Reduktion)	HOAc	HOAc/OAc	----------	---→			
	HOAc +	NH_2OH	----------	----------		←	
Oxalsäure (Puffer)	HOx +	NH_4Ox	----------	----------		Licht(UV)	
verd. Säure		0,4m	HCl	----------	----------	---→	
Säure (heiß)	HCl +	HNO_3	HNO_3 +	$HClO_4$		----------	←
Mischung + HF		HCl +	HNO_3 +	HF			---→
Komplex-bildner	EDTA,	DTPA	----------	----------		←	
	$Na_4P_2O_7$	----------	----------			←	
	$Na_4P_2O_7$	+ $Na_2S_2O_7$	----------			←	
	$Na_2S_2O_7$	+ Citrat +	HCO_3^-			←	
Basische Lösungen Schmelze + Säureextrakt			(alk. Fäll.)	----------	NaOH ←		
				----------	NaF →		
		Na_2CO_3					---→

Obwohl also die Fraktionen einer Extraktionsfolge streng genommen nur operational definiert sind, werden im folgenden die überkommenen Zuordnungen der verschiedenen Phasen aus Gründen der Anschaulichkeit beibehalten.

2.3.1. Varianten

Die existierenden Extraktionsschemata enthalten größtenteils als ersten Schritt eine der schon beschriebenen Salzlösungen zur Erfassung der löslichen, adsorbierten und austauschbaren Kationen.

Emmerich, Sposito et al. (36) versuchen in einem zweiten Schritt durch dreimaliges Auslaugen mit Wasser die adsorbierten Ionen getrennt zu erfassen, jedoch sind die in dieser Fraktion gemessenen Gehalte der untersuchten Metalle Cd, Cu, Ni, Zn minimal im Vergleich mit den übrigen.

Anschließend werden hier die organisch gebundenen Metalle mit 1 N NaOH extrahiert. Gegen diesen Schritt, zumal zu diesem Zeitpunkt, sind Einwände erhoben worden (23). Man kann davon ausgehen, daß eine relativ agressive Chemikalie wie Natronlauge die Matrix und die eingebundenen Metalle verändert. In der Arbeit von Stover (37), wie auch von McLaren und Crawford (38), wird anstelle der Natronlauge Natriumpyrophosphat verwendet, dieses Reagens ist schonender. Gründe für den Ersatz von Natriumpyrophosphat durch Natronlauge geben die Autoren nicht an. Nach den organisch gebundenen Metallen werden die Karbonate mit 0.1 M EDTA (pH 6.5) gelöst, zum Schluß die Residualfraktion mit einer $HNO_3/HF/HClO_4$ Mischung.

Dieses Schema wurde von Schalscha et al. (39) auf die Böden chilenischer Rieselfelder und von Sposito et al. (40) auf klärschlammgedüngte Böden angewendet. Nimmt man das Verhältnis von Summe der extrahierten Metalle zum unabhängig bestimmtem Gesamtgehalt als Kriterium für die Tauglichkeit eines Extraktionsschemas, sind die Übereinstimmungen mit 110, 101, 94 und 93 % in der Arbeit von Emmerich für die oben genannten Metalle befriedigend. Stover fand bei der Extraktion von Klärschlämmen für Zn, Cu, Pb, Ni, Cd, 67-88, 68-111, 87-114, 69-98 und 62-94 % des Gesamtgehalts. Emmerich und Sposito verwenden als einzige der hier referierten Autoren eine Korrektur für die von einen Extraktionschritt zum nächsten verschleppte Lösung, die die Ergebnisse erheblich verfälschen kann. Trotzdem ist diese Methode wegen der berechtigten Kritik an der Verwendung von Natronlauge abzulehnen.

Ein grundsätzlich anderes Schema wandten Soon u. Bates (41) bei der Untersuchung von Cd, Ni, Zn in klärschlammgedüngten Böden an. Der erste Schritt ist auch hier die Bestimmung der austauschbaren Kationen mit 1 M Ammonacetatlösung. Ausgehend von der Tatsache, daß Kupfer von den bisher untersuchten zweiwertigen Kationen am stärksten komplex gebunden wird (10), wurden im nächsten Schritt die komplexierten Metalle mit 0.125 M Kupferacetatlösung verdrängt, und schließlich die stärker adsorbierten und gefällten mit 1 M HNO_3 gelöst. Die Autoren machen keine Angaben über das Verhältnis von extrahiertem zum Gesamtgehalt. Sauerbeck u. Rietz (19) fanden mit demselben Schema in drei kontaminierten Böden für Cd, Zn und Pb 7-72, 4-41, 3-21 % des Gesamtgehalts.

McLaren u. Crawford (38) untersuchten die Verteilung von Kupfer in Böden mit folgendem Schema :

I. austauschbare Kationen mit 1M $CaCl_2$ Lösung
II. Karbonate mit 2.5 % Essigsäure
III. organisch gebundene Metalle mit Natriumpyrophosphat
IV. Mangan- und Eisenoxid/hydroxid-adsorbierte Metalle mit Ammonoxalat/Oxalsäure
V. Residualfraktion mit HF nach Veraschen bei 600 Grad C

Sie fanden 83-115 % des mit derselben Methode wie die Residualfraktion bestimmten Gesamtgehalts.

Silviera und Sommers (42) bestimmten Cu, Zn, Cd, und Pb in verschiedenen Faulschlämmen mit der Folge

I. austauschbare Kationen mit 1M $K(NO)_3$ Lösung

II. komplexierte mit DTPA

III. Residualfraktion mit 1 M HNO_3

und fanden 3-104 (!), 90-100, 73-96, 70-91 % des Gesamtgehalts oben genannter Metalle.

Die bisher beschriebenen Verfahren sind, abgesehen von den ohnehin sehr großen Unterschieden zwischen Böden, Sedimenten und Klärschlämmen untereinander methodisch kaum miteinander vergleichbar. Daher haben Förstner (5) und Salomons und Förstner (23) eine Standardextraktionsfolge vorgeschlagen, die folgende Einzelschritte enthält :

I. Austauschbare Kationen
   1 M Ammonacetat pH 7

II. Karbonatische Bindungsformen
   1 M Natriumacetat mit Essigsäure auf pH 5 eingestellt

III. Leicht reduzierbare Phasen (z.B. Manganoxide)
   0.1 M Hydroxylammoniumhydrochlorid + 0.01 M HNO_3 pH 2

IV. Mäßig reduzierbare Phasen (z.B. amorphe Fe-Oxide)
   0.2 M Ammonoxalat + 0.2 M Oxalsäure pH 3

V. Organische Bindungsformen und Sulfide
   30 % H_2O_2 + HNO_3 pH 2, extrahiert mit 1 M Ammonacetat

VI. Residualfraktion (z.B. silicatische Komponenten)
   Behandlung mit konzentrierten Säuren (z.B. $HF/HClO_4$)

Diese Extraktionsfolge geht, erweitert um den Schritt IV, der besonders bei eisenreichen Matrices empfohlen wird, auf eine von Tessier (35) für Flußsedimente benutzten Methode

zurück. Zahlreiche andere Autoren gehen ähnlich vor. Presley (34) und Bruland (46) verzichten auf die Stufen I und II in der Annahme, daß sie in Schritt III miterfaßt werden, in anderen Arbeiten von Förstner (43, 44, 46) und von Harrison et al.(47) fehlt Schritt Nr. IV. Wesentlich an dieser Vorgehensweise ist die Reihenfolge von reduzierenden und oxidierenden Reagentien, die keine Veränderung gebundener Metalle durch vorhergehende Schritte befürchten läßt, da die zuerst angewendeten Reagentien I - III relativ mild sind. Frühere Arbeiten von Gupta und Chen (48) und Gibbs (33) verwendeten bei prinzipiell gleicher Vorgehensweise als Reduktionsmittel Dithionit. In beiden Arbeiten fand sich weit über die Hälfte des extrahierbaren Kupfers in der Residualfraktion, was in Widerspruch zu den meisten anderen Ergebnissen steht. Salomons (23) erklärte diese Anomalie dadurch, daß das stärkere Reduktionsmittel Cu(II) zu schwerlöslichen Cu(I)-Verbindungen reduziert. Eine andere mögliche Erklärung wäre die Bildung von Sulfiden durch Disproportionierung des Dithionits (49).

In der folgenden Tabelle 1 sind die Wiederfindungen der seqentiellen Extraktion in % des Gesamtgehalts einiger der zitierten Arbeiten noch einmal zusammengefaßt.

Tabelle 2:

Wiederfindungsraten der sequentiellen Extraktion (%)

Autor/Metall	Cd	Cu	Pb	Zn
Salomons (23)		Keine Angabe		
Förstner (5)		Keine Angabe		
Förstner (44)	123	92	78	91
Tessier (35)		81, 93	93, 89	99, 96
Harrison (47)	95-143	88-113	91-100	95-119
Stover (37)	62- 94	68-111	87-114	67- 88
*	11- 80	9-102	43- 92	65- 88
Presley (34)		85-113		89-110

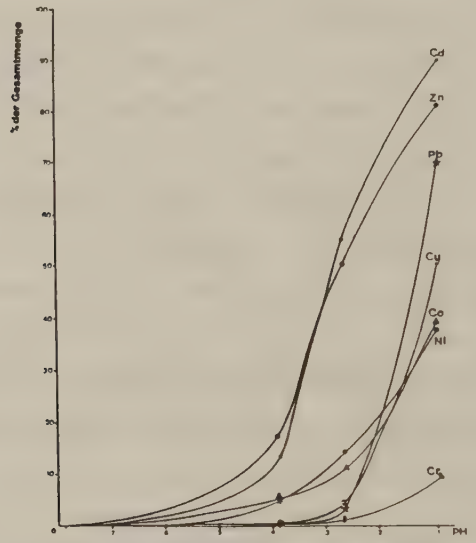
* Die zweite Reihe bezieht sich auf eine von Stover nach dem Verfahren von McLaren u. Crawford angestellte Paralellextraktion.

Kritisch bei allen Verfahren ist das Verhältnis von Probenmenge zu Extraktionsmittel. Eine zu kleine Reagensmenge kann zu Veränderungen des ursprünglich eingestellten pH-Werts führen. Weiter können sehr feine Mahlung oder Trocknung bei erhöhter Temperatur die Probe verändern, z.B. durch Alterung der Hydroxide.

Der Vollständigkeit halber soll noch die Arbeit von Cottenie und Kiekens (50) erwähnt werden. Sie bestimmten die Beweglichkeit von Zn, Cd, Cu, Pb, Ni, Co durch stufenweises Ansäuern von Bodensuspensionen mit HNO_3. Man erhält dadurch typische Summenkurven, wie sie Abbildung 4 zeigt. Der Haupt-

nachteil des Verfahrens ist der, gegenüber den selbst schon arbeitsaufwendigen sequentiellen Extraktionstechniken, beträchtlich höhere Arbeitsaufwand.

Abbildung 4 : pH-abhängige Schwermetallbeweglichkeit



Prozentualer Anteil der Gesamtmengen von Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Co, Cr, die in Abhängigkeit vom pH-Wert in mit Schlamm angereichertem Boden mobilisierbar sind.

Außer den chemischen Methoden finden sind in der Literatur (z. B. 51) noch elektrochemische Verfahren (Polarographie, Ionenspezifische Elektroden), die aber naturgemäß auf Wasserinhaltsstoffe beschränkt sind. Die Abhängigkeit des Schwermetallgehaltes von der Molekülgröße wurde verschiedentlich mit Hilfe von Ultrafiltration und Gelpermeation untersucht (52, 53). Auch diese Verfahren sind auf die wässrige Phase (Bodenlösung, alkalische Huminstoffextrakte) beschränkt und deshalb hier nur von marginalem Interesse.

2.3.2. Eigene Vorgehensweise

Es wurden folgende Schritte durchgeführt :

I. Ammonacetatpuffer pH 5
(austauschbare Kationen)

II. 0.1 M Hydroxylaminhydrochlorid HNO_3 pH 2
(an Eisen- u. Manganoxide/hydroxide adsorbierte Kationen)

III. 30 % H_2O_2, Extraktion mit Ammonacetat
(organisch gebundene Metalle)

IV. HNO_3
(Residualfraktion)

Eine einfache Extraktion wurde wegen der Ungewißheit über die Eigenschaften der Matrix und das Verhalten der individuellen Metalle nicht in Erwägung gezogen. Von den sequentiellen Verfahren schien nach dem Literaturstudium das von Tessier am geeignetsten. Der von Förstner vorgeschlagene Einschub eines Schrittes zur Erfassung der mäßig reduzierbaren Komponenten erscheint bei einem Klärschlamm nicht sehr vielversprechend, wenn keine großen Mengen von Eisenoxiden zu erwarten sind. Eine weitere Überlegung steht einer zu großen Zahl von Fraktionen entgegen : mit der Anzahl der Messungen nimmt die allein durch den Meßfehler bedingte Unsicherheit der Ergebnisse zu, besonders bei anschließenden Additions- oder Subtraktionsoperationen (54). Dieses Argument erhält zusätzliches Gewicht durch die Art der untersuchten Proben. Sowohl Dettenhausen als auch Denkendorf sind eher ländliche Gemeinden ohne gravierende Schwermetallemittenten, entsprechend niedrig sind in beiden Orten die Metallgehalte in den Klärschlämmen. Aus diesem

Grund wurde nach einigen Vorversuchen, bei denen Fraktion I meist unter der Nachweisgrenze lag, auch entschieden die Fraktionen I (austauschbare Kationen) und II (Karbonate) des Förstner'schen Schemas zusammenzufassen. Für die Residualalfraktion wurde ein Aufschluß mit Salpetersäure gewählt, weil sie am einfachsten zu handhaben ist und mineralisch gebundene Metalle in Klärschlamm wohl nur eine untergeordnete Rolle spielen dürften.

2.4. Ergebnisse

2.4.1. Beschreibung der Proben

Zur Klärschlammkompostierung ist es erforderlich den Rohschlamm auf 30-40 % Trockensubstanzgehalt zu entwässern. Dazu wird zunächst in beiden untersuchten Werken eine organische Polyelektrolytlösung als Flockungshilfsmittel zugemischt, und anschließend mechanisch mit einer Siebbandpresse (Dettenhausen)b.z.w. einer Zentrifuge (Denkendorf) entwässert.

Alle untersuchten Proben außer M2 und M3 sind **Mischproben** mit einem Frischgewicht zwischen 1 und 2 kg. Die Anzahl der zu einer Mischprobe vereinigten Stichproben war 10 in Dettenhausen und den Modellrotteproben M23R, M4R und M4K, 20 in Denkendorf. Die Stichproben wurden von Hand oder mit der Schaufel von den Auf- oder Austragseinrichtungen (Ketten- oder Bandförderer) gezogen.

Bezeichnungsweise

D : Proben aus dem Kompostwerk Dettenhausen

De : Proben aus dem Kompostwerk Denkendorf

M : Proben von Modellrotteexperimenten

R : Rohmaterial zur Kompostierung

K : Kompost

Probenserie

DR	:	je 3 Proben an vier aufeinanderfolgenden Tagen vom 29.8.83 bis 1.9.83 vom Rohmaterial des Kompostwerkes Dettenhausen.
DK	:	je 2 oder 3 Proben des Komposts am Reaktoraustrag Dettenhausen vom 13. bis 16.9.83 und vom 19. und 20.9.83.
M1K	:	3 Proben der ersten Modellrotte, Rohprodukt war eine Mischung aus DR
M23R	:	3 Proben aus ca. 20 kg Rohmaterial (Dettenhausen) für die Modelrotteversuche M2 und M3 (Probennahme 8.12.83).
M23K	:	jeweils der Gesamtinhalt der Rottezelle der Modellrotteversuche M2 und M3
DeR	:	5 Proben Kompostrohstoff aus Denkendorf vom 14.2.84
DeK	:	5 Proben Kompost vom Austragsband des Werkes Denkendorf vom 23.2.84
M4K	:	3 Proben Kompost aus Denkendorf aus einer Gesamtmenge von ca. 100 kg (Probennahme 26.10.84 zur Nachrotte
M4K	:	3 Proben aus dem nachgerotteten Denkendorfer Kompost

Die Rottezeit dauert in Dettenhausen je nach Schlammanfall 10 - 14 Tage, in Denkendorf anlagenbedingt 8 Tage. Bei den Modellrotteexperimenten betrug die Rottezeit jeweils drei Monate.

Zur M1K muß angemerkt werden, daß dieses erste Experiment in einem provisorischen Stahlbehälter ausgeführt wurde und das Material durch ein sichtbar korridiertes Messingbauteil mit Sicherheit verunreinigt wurde (vgl. experimenteller Teil).

2.4.2. Glühverlust und pH-Wert

Glühverlust und pH-Wert sind an dieser Stelle eingefügt, weil sie Rückschlüsse auf den Verlauf der Kompostierung erlauben. Die angegebenen pH-Werte wurden in wässrigen Aufschlämmungen von Mischproben der Gruppen gemessen.

Aus den Glühverlusten (alle Angaben in %) läßt sich auf einfache Weise der Rotteverlust berechnen. Bezieht man den Rotteverlust nur auf die, dem Glühverlust entsprechende, organische Substanz der Proben, so gilt

$$RV = \frac{GV_r - GV_k}{GV_r} * 100 \quad (\%)$$

RV : Rotteverlust GV_r : Glühverlust des Rohprodukts

GV_k : Glühverlust des Komposts.

Bezogen auf das Gesamtgewicht der Probe vereinfacht sich die Beziehung zu

$$RV_{ges} = GV_r - GV_k \quad (\%).$$

Tabelle 3 : Glüh- und Rotteverlust

	GV (%)	RV (%)	RV_{ges}(%)	pH
DR	69.53			6.00
DK	71.29			6.75
M1K	64.60	7.1	4.9	6.45
M23R	83.45			5.99
M23K	75.30	9.8	8.2	5.99
DeR	80.15			6.33
DeK	74.14	7.5	6.0	6.35
M4R	68.48			7.03
M4K	63.66	7.0	4.8	6.41

Von DR nach DK ergäbe sich rein rechnerisch ein Massenzuwachs während der Rotte. Dies widerspricht jeglicher Erfahrung und wird noch zu diskutieren sein.

2.4.3. Fraktionierung

2.3.4.1. Absolutwerte

Die in den folgenden Abbildungen dargestellten Ergebnisse geben die Mittelwerte der Probenserien bezogen auf die Trockensubstanz wieder. Die Nickelmessungen der Gruppen M4R und M4K lagen durchweg an der Nachweisgrenze und wurden deshalb nicht dargestellt.

Die Meßwerte der Fraktionen II - IV wurden bezüglich der von einen Extraktionsschritt zum folgenden verschleppten Lösung korrigiert. Dazu wurde die, durch Vorversuche mit reinen

Extraktionslösungen nahegelegte, Annahme eingeführt, daß Verdunstungsverluste während der Extraktion vernachlässigt werden können. Unter dieser Voraussetzung kann aus der nach Extraktion zurückgewonnenen Lösung auf die Menge der mit der Probe zum nächsten Schritt transportierten Lösung geschlossen werden. Aus dieser Menge und den gemessenen Konzentrationen läßt sich mit folgender Formel berechnen, welche Konzentration sich allein durch das jeweilige Extraktionsmittel ergeben würde :

$$c_{i,kor} = \frac{c_i(m_i + m_s) - c_{i-1}m_s}{m_i}$$

Es bedeuten $c_{i,kor}$ die korrigierte Konzentration in Fraktion i

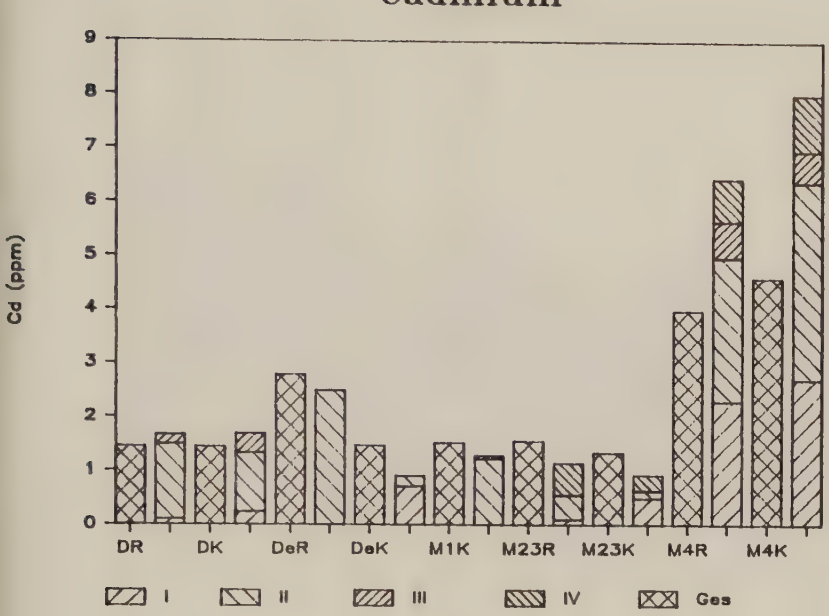
c_i, c_{i-1} gemessene Konzentrationen in den Fraktionen i und i-1

m_i eingesetztes Extraktionsmittel in Gramm

m_s mitgeschlepptes Extraktionsmittel aus dem vorigen Schritt in Gramm

Die Korrekturrechnung zeigt besonders dann Wirkung, wenn die Konzentrationen aufeinanderfolgender Extraktionsschritte sich stark unterscheiden. In einigen Fällen führt die Korrektur zu kleinen negativen Werten, hier wurden die Konzentrationen gleich 0 gesetzt.
Dargestellt sind jeweils die Fraktionen I - IV der sequentiellen Extraktion und der nach Aufschluß mit konzentrierter Salpetersäure gemessene Gesamtgehalt.

Abbildung 5-6



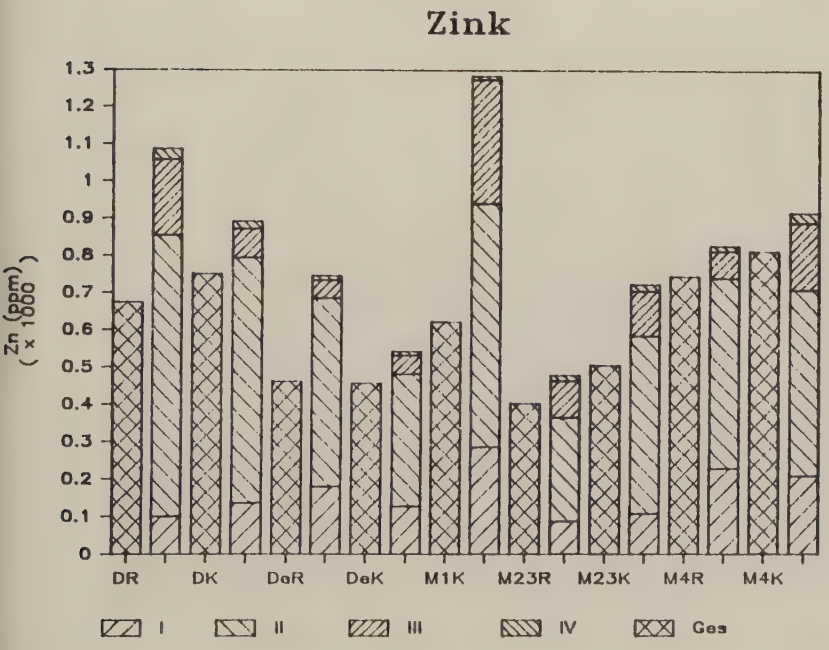
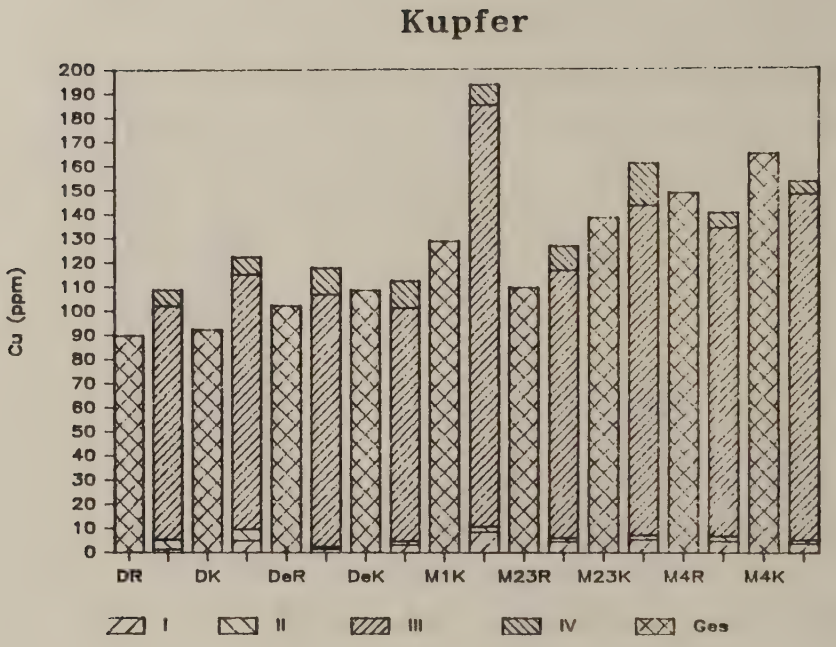


Abbildung 7-8



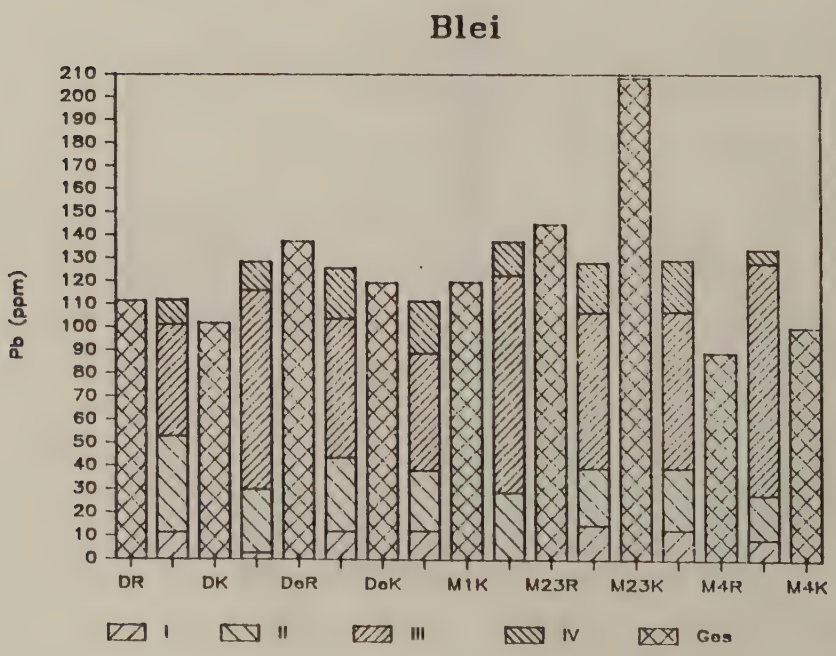
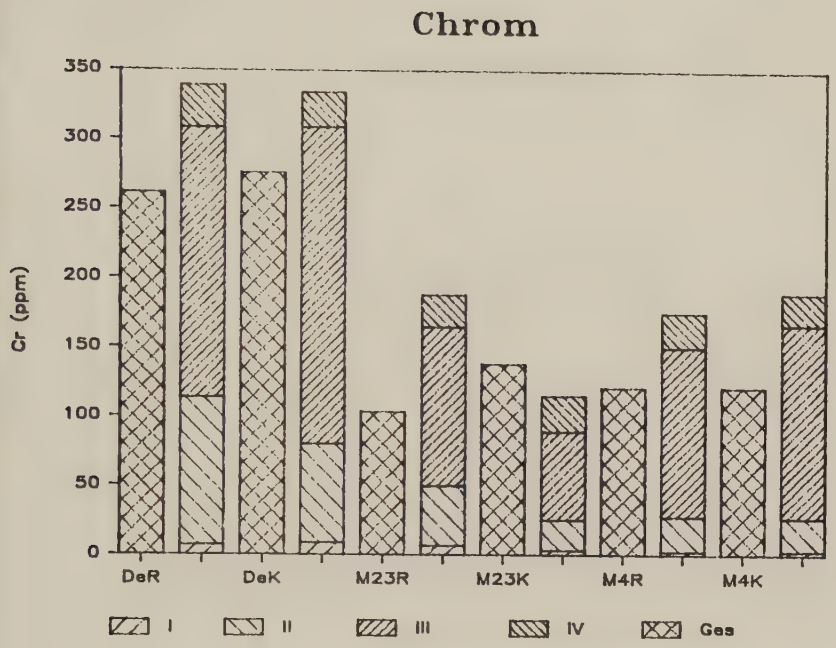


Abbildung 9-10



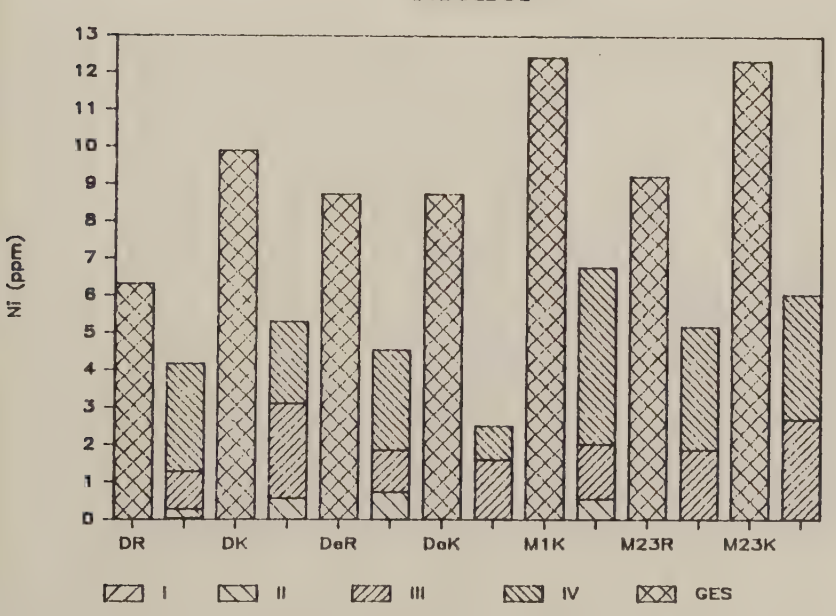
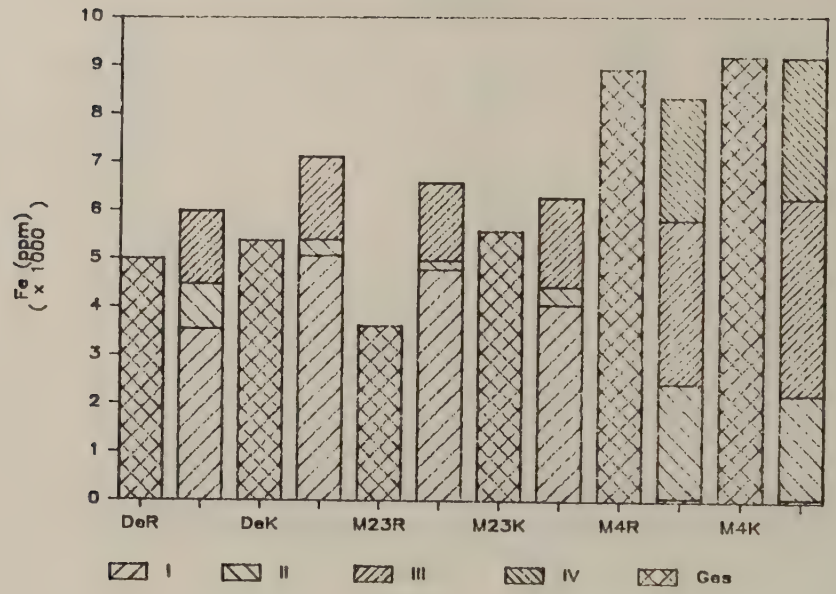


Abbildung 11-12

Eisen



Mangan

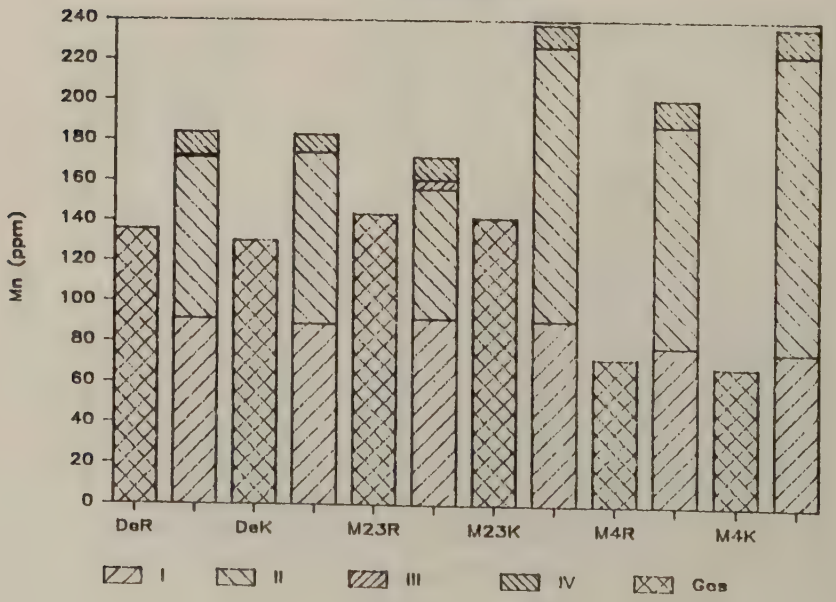
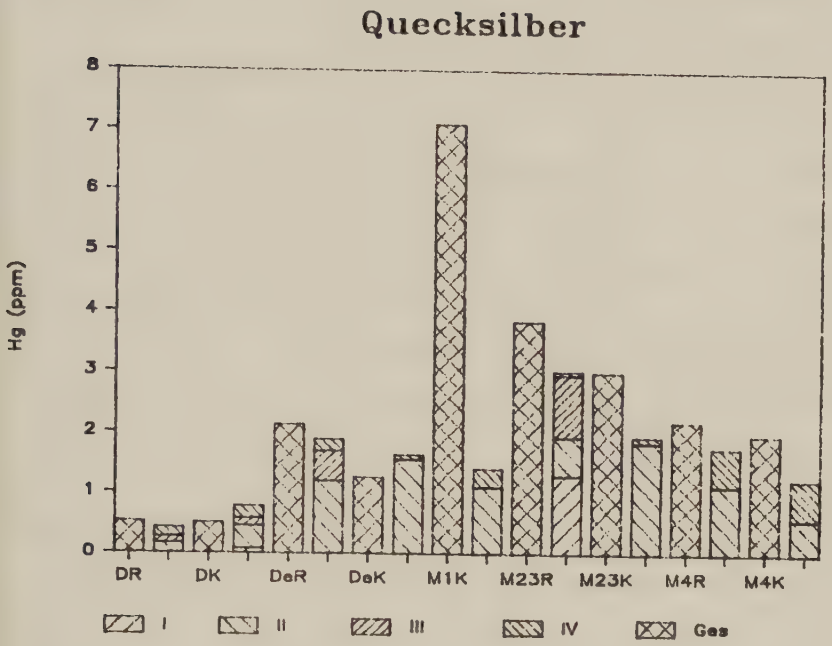


Abbildung 13



Für ein einzelnes Metall ist die Rangfolge der Fraktionen bezüglich extrahierter Konzentration mit einer Ausnahme (vgl. S. 44) in allen Probengruppen ähnlich, obwohl die Einzelwerte sehr stark schwanken.

2.3.4.2. Prozentuale Verteilung

Im folgenden werden die einzelnen Metalle besprochen. Da sich Verschiebungen zwischen den Fraktionen während der Rotte aus den Graphiken nicht deutlich erkennen lassen, wenn sie nicht sehr drastisch sind, wurden die mittleren Prozentanteile an der Summe der Extraktkonzentrationen jeweils vorausgeschickt.

Zur Bewertung von Veränderungen durch die Rotte wurde in

einigen Zweifelsfällen, in denen die Unterschiede nicht groß im Verhältnis zur Standardabweichung waren, eine statistische Prüfung mittels F-Test und Vergleich der Mittelwerte durch zwei-Stichproben-t-Test vorgenommen (nach 54 S. 209). Sie beschränkt sich wegen der sonst zu geringen Probenzahl auf die Gruppen DR-DK und DeR-DeK. Unterschiede zwischen Mittelwerten, die aufgrund des Tests nicht durch zufällige Schwankungen bedingt sein können (95% Signifikanzniveau), wurden in den Tabellen mit "!" gekennzeichnet, nicht signifikante Unterschiede dagegen mit "?".
Der Eintrag "nn" in den Tabellen steht für Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze.

Cadmium

Tabelle 4 : Prozentuale Verteilung auf die Extraktionsschritte

	I	II	III	IV
DR	6 ?	83	11	nn
DK	14 ?	65	21	nn
M1K	nn	95	5	nn
DeR	nn	100	nn	nn
DeK	79	21	nn	nn
M23R	9	40	nn	52
M23K	53	15	nn	32
M4R	36	41	10	12
M4K	34	46	7	13

Cadmium geht durch den Einfluß der Rotte in der Mehrzahl der untersuchten Proben in eine leichter extrahierbare Form über. Das abweichende Verhalten bei M4 ist wohl durch das schon gerottete Ausgangsmaterial M4R erklärlich, was darauf schließen läßt, daß die festgestellte Veränderung relativ rasch von statten geht.

Es muß angemerkt werden, daß bei Cadmium die Schwankungsbreite der Einzelmessungen besonders groß ist.

Kupfer

Tabelle 5 : Prozentuale Verteilung auf die Extraktionsschritte

	I	II	III	IV
DR	1	4	89	6
DK	4	4	86	6
M1K	4	1	90	4
DeR	1	1	89	9
DeK	3	1	86	10
M23R	4	1	87	8
M23K	3	1	84	1
M4R	3	2	90	5
M4K	3	1	93	4

Beim Kupfer ist in allen untersuchten Proben Fraktion III dominant. Veränderungen vom Rohprodukt zum Kompost sind bei den Gruppen D und De erkennbar : Fraktion I nimmt auf Kosten von Fraktion III zu. Die Modellrotten zeigen außer M1, deren Aussagekraft wegen des erwähnten Verdachts der Kontamination zweifelhaft ist, keine eindeutige Neigung der Zunahme von I, b.z.w. Abnahme von III.

Zink

Tabelle 6 : Prozentuale Verteilung auf die Extraktionsschritte

	I	II	III	IV
DR	9	69	19	3
DK	15	74	9	2
M1K	22	51	26	1
DeR	24	68	7	2
DeK	23	65	9	2
M23R	18	58	21	3
M23K	15	66	17	3
M4R	28	62	9	2
M4K	23	54	20	3

Hauptsenke von Zink stellt Fraktion II. Eindeutige Trends von Änderungen durch die Rotte sind nicht erkennbar.

Blei

Tabelle 7 : Prozentuale Verteilung auf die Extraktionsschritte

	I	II	III	IV
DR	10	37	43	10
DK	2	21	67	10
M1K	nn	21	68	11
DeR	10 ?	25	48	18
DeK	11 ?	23	45	20
M23R	12	19	52	17
M23K	10	21	52	17
M4R	7	14	75	4
M4K	5	10	81	5

Der größten Anteil des extrahierten Bleis findet man bei allen Proben in den Fraktionen III und II. Mit Ausnahme von Gruppe De hat bei Komposten Fraktion I gegenüber den Rohprodukten abgenommen, ebenso Fraktion II (außer bei M23). Dem steht eine deutliche Zunahme von III im Fall von D und M4 gegenüber.

Quecksilber

Tabelle 8 : Prozentuale Verteilung auf die Extraktionsschritte

	I	II	III	IV
DR	nn	39	26	35
DK	12	54	19	28
M1K	nn	78	nn	22
DeR	nn	63	26	10
DeK	nn	95	nn	5
M23R	43	21	34	3
M23K	nn	95	nn	5
M4R	nn	63	nn	36
M4K	nn	47	nn	53

Quecksilber verteilt sich in der Mehrzahl der Proben überwiegend zwischen den Fraktionen II und IV. II nimmt überdies im Verlauf der Rotte auf Kosten aller anderen Fraktionen zu. Beim Quecksilber sind wie beim Cadmium fallweise sehr große Schwankungen (relative Standardabweichungen > 100 %) der Einzelwerte aufgetreten.

Nickel

Tabelle 9 : Prozentuale Verteilung auf die Extraktionsschritte

	I	II	III	IV
DR	1	6	24	69
DK	nn	11	48	42
M1K	nn	8	22	70
DeR	nn	16	25	59
DeK	nn	nn	64	36
M23R	nn	nn	36	63
M23K	nn	nn	44	56

Nickel verteilt sich hauptsächlich zwischen Fraktion III und IV. In den Komposten hat Fraktion III gegenüber dem Rohprodukt auf Kosten von Fraktion IV zugenommen. Da die absoluten Nickelkonzentrationen in allen Proben nur wenig über der Nachweisgrenze lagen, darf man aus der Tabelle keinesfalls den Schluß ziehen, daß Nickel in Fraktion I nicht auftritt. Dies erhellt sich auch aus der geringen Wiederfindungsrate für dieses Metall (vgl. S. 47).

Chrom

Tabelle 10 : Prozentuale Verteilung auf die Extraktionsschritte

	I	II	III	IV
DeR	2	31	57	9
DeK	3	21	68	8
M23R	4	23	61	13
M23K	3	19	55	22
M4R	2	14	70	14
M4K	1	13	74	12

Bei Chrom dominiert Fraktion III, für den Einfluß der Rotte ist kein eindeutiger Trend ablesbar.

Eisen

Tabelle 11 : Prozentuale Verteilung auf die Extraktionsschritte

	I	II	III	IV
DeR	59	15	25	nn
DeK	71	5	24	nn
M23R	73	3	25	nn
M23K	64	6	29	nn
M4R	1	28	40	30
M4K	1	23	44	32

Eisen stellt die schon erwähnte Ausnahme bezüglich der zumindest qualitativen Übereinstimmung der verschiedenen Probenserien. Diese ist bei den Proben M4 fast umgekehrt wie bei den Übrigen. Eine Verwechslung der Extraktionslösungen kann sicher ausgeschlossen werden, da die Fraktionen durch Farbe und Volumina leicht unterscheidbar sind.
Systematische Unterschiede zwischen Rohstoff und Kompost lassen sich nicht feststellen.

Mangan

Tabelle 12 : Prozentuale Verteilung auf die Extraktionsschritte

	I	II	III	IV
DeR	50 !	44 ?	1	6
DeK	49 !	46 ?	nn	5
M23R	53	37	3	7
M23K	38	57	nn	5
M4R	39	54	nn	7
M4K	32	62	nn	6

Mangan wird fast völlig in den ersten beiden Schritten extrahiert. Zwischen diesen Fraktionen scheint durch die Rotte eine Verschiebung zugunsten von II stattzufinden, wenn auch der Effekt bei den Denkendorfer Proben (D, E) nur gering ist.

2.3.4.3. Dialyse

Die Probenserien D, De, M1K und M23 wurden zusätzlich zu den Extraktionen als wäßrige Aufschlämmungen dialysiert, um die wasserlöslichen Metalle zu erfassen, die nicht an höhermolekulare organische Stoffe gebunden sind (vgl S.54). Im Dialysat war mit der Empfindlichkeit der Flammen - AAS nur Zink in folgenden Konzentrationen nachweisbar(die Pro-

zent Angabe bezieht sich auf die Summe der sequentiellen Extraktionsschritte als 100 %)

Tabelle 13 : Zinkkonzentrationen in Dialysaten

DR	DR	M1	M23R	M23K	DeR	DeK	
13	6	5	6	10	7	12	(ppm)
2	1	1	1	2	2	3	%

2.3.4.4. Untersuchungen zur Qualitätssicherung

Als Qualitätskriterium für das verwendete Extraktionsschema dient der Vergleich von Summe der extrahierten Metalle und unabhängig durch Aufschluß mit konzentrierter Salpetersäure ermitteltem Gesamtgehalt (Wiederfindung).
Die in % des Gesamtgehalts angegebenen Summen sind nach Anzahl der Einzelproben gewichtete Mittelwerte aller Gruppen. Die Werte für Mangan aus M4 wurden aus Gründen, die in Abschnitt 2.5.2. erläutert werden, nicht in die Mittelwertbildung einbezogen.

Tabelle 14 : Wiederfindung

	Cd	Cu	Cr	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
%Ges	109	118	136	125	103	138	55	111	134

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit wurden drei Aliquote einer Probe der Gruppe G an zwei Tagen extrahiert. Die Tabelle auf der nächsten Seite gibt auch die expliziten Meßwerte an um einen Eindruck von der Häufigkeit von Ausreißern zu vermitteln. Auch hier fehlen die Nickelwerte wegen zu geringer Konzentration.

Tabelle 15 : Reproduzierbarkeit der sequentiellen Extraktion

Zink

	I	II	III	IV	
	249	499	68	28	ppm
	233	544	67	15	ppm
	247	485	68	12	ppm
relstd	3	5	1	22	%

Quecksilber

	I	II	III	IV	
	0	12	0	0	ppm
	0	1	0	1	ppm
	0	1	0	1	ppm
relstd		101		13	%

Blei

	I	II	III	IV	
	7	20	95	6	ppm
	10	21	99	6	ppm
	10	21	102	4	ppm
relstd	13	3	3	18	%

Chrom

	I	II	III	IV	
	2	27	122	23	ppm
	3	27	125	27	ppm
	2	24	124	25	ppm
relstd	21	4	1	6	%

Kupfer

	I	II	III	IV	
	6	2	123	7	ppm
	5	2	131	6	ppm
	5	2	127	6	ppm
relstd	6	3	3	12	%

Mangan

	I	II	III	IV	
	78	114	0	16	ppm
	80	111	0	13	ppm
	80	98	0	12	ppm
relstd	1	7		14	%

Cadmium

	I	II	III	IV	
	2	3	1	1	ppm
	2	3	1	1	ppm
	3	3	1	1	ppm
relstd	3	3	9	0	%

Eisen

	I	II	III	IV	
	58	2385	3129	3819	ppm
	70	2368	3324	2753	ppm
	72	2353	3568	2316	ppm
relstd	9	1	5	11	%

2.5. Diskussion

2.5.1. Beurteilung des Rotteverlaufs

Aus einer Arbeit zur Kompostierung von Abwasserschlamm (55) und früheren Untersuchungen zur Müllkompostierung (56) ist bekannt, daß der pH-Wert einer Kompostmiete in der Anfangsphase der Rotte (ca. 20 Tage) zunächst, ausgehend vom alkalischem Milieu um pH 8 ,beständig sinkt, bis Werte von pH 5 - 6 erreicht werden. Im weiteren Verlauf steigt der pH allmählich wieder an, so daß ein Reifkompost in der Regel wieder schwach alkalisch reagiert. Die hier untersuchten Proben zeigen in den Serien M23 und De praktisch keine Änderung, die Unterschiede zwischen DR und DK bzw M4R und M4K sind im Vergleich zu den genannten Arbeiten gering.

Der Glühverlust nimmt im Laufe der Kompostierung üblicherweise ab, da organische Substanz mineralisiert wird. Im Vergleich zur Müllkompostierung, wo Rotteverluste von 30-50 % die Regel sind, ist die Abbaurate der Klärschlammkompostierung recht bescheiden. Von DR nach DK ergibt sich sogar ein Zuwachs. Da Photosynthese in einem lichtlosen Bioreaktor eine wenig wahrscheinliche Hypothese ist, muß die Erklärung in der Probennahme gesucht werden. Um zu gewährleisten, daß das Endprodukt dem Rohmaterial entspricht, wurde letzteres bei der Beprobung mit Polystyrolkügelchen markiert und mit der Probennahme des Kompostes begonnen, als diese im Austrag des Reaktors erschienen. Die Methode kann nur funktionieren wenn im Rotteturm keine vertikale Durchmischung stattfindet. Da dies vermutlich der Fall ist, entsprechen Kompostproben DK nicht unbedingt den Proben DR und die Zunahme von organischer Substanz ist die Folge statistischer Schwankungen.

Nicht zuletzt aufgrund dieser Schwierigkeit wurde die Untersuchung auf das Kompostwerk Denkendorf erweitert, wo sie durch die Kompostierung in Klappbodenzellen ausgeschlossen ist.

Ein weiteres Kriterium zur Verfolgung einer aeroben Rotte ist die produzierte Wärme. In beiden Anlagen werden nach Auskunft der Betreiber Temperaturen von 60 bis über 70 Grad Celsius erreicht, allerdings ist nur in Dettenhausen eine kontinuierliche Registriereinrichtung vorhanden. Die Modellrotten erreichten maximal 40 Grad Celsius und hielten diese Temperatur drei Tage, wahrscheinlich sind bei den kleinen Substratmengen trotz Isolation die Wärmeverluste zu groß, um höhere Temperaturen zu ermöglichen. Die biologische Aktivität war aber unbeschadet der rasch auf 29 - 30 Grad zurückgefallenen Temperatur an der intensiven Verpilzung und dem Zusammensacken des Materials kenntlich.

An den Proben DR wurde exemplarisch das C/N Verhältnis bestimmt. Es beträgt im Mittel 21.5 bei einer relativen Standardabweichung von 14 %. Ein solches vergleichsweise enges C/N Verhältnis bietet für die geringen Abbauraten trotz offensichtlicher biologischer Aktivität einen Erklärungsansatz :

Bei reichlichem Nährstoffangebot werden sich die Mikroorganismen in erster Linie vermehren und sehr viel mehr Aufbau- als Energiestoffwechsel betreiben. Infolgedessen ist auch der Anteil organischer Substanz, der als CO_2 verloren geht relativ geringer.

Zusammenfassend kann man wohl sagen, daß bei der Klärschlammkompostierung im Vergleich zur Müllkompostierung eine geringere Mineralisierung von organischer Substanz erfolgt.

Die Mehrzahl der eingangs erwähnten Autoren untersuchte Böden oder Sedimente, lediglich in (36,37,42 u. 46), finden sich auch Angaben über Klärschlämme. Methodisch ist nur das Extraktionschema von Förstner (46) ähnlich, es unterscheidet sich durch die Verwendung von neutralem Ammonacetat (anstatt Acetatpuffer pH 5) im ersten Schritt und einer zusätzlichen Extraktionsstufe nach Schritt II (mäßig reduzierbare Phasen mit Oxalat). Summiert man jeweils I und II b.z.w. stellt Fraktion III des eigenen Schemas der Summe von III und IV bei Förstner gegenüber, so zeigt sich eine qualitative Übereinstimmung mit den eigenen Ergebnissen (Abbildung 14, die % Angaben beziehen sich auf Summe aller Extraktionen als 100 %). In den Graphiken sind die Daten Förstners für Klärschlämme aus 5 deutschen Städten mit a bis e bezeichnet . Bemerkenswert sind die ausgeprägten Schwankungen in der Verteilung bei den von Förstner referierten Schlämmen. So zeigt Schlamm c ein von allen andern verschiedenes Verteilungsmuster mit großen Anteilen von Zink und Cadmium in der IV-ten (organischen) Fraktion. Ähnlich große Mengen fanden Silviera und Sommers (42) in dem von ihnen als organisch gebundene Metalle apostrophierten 1 M HNO_3 Extrakt, wobei in dieser Arbeit ebenfalls große Unterschiede zwischen Schlämmmen unterschiedlicher Herkunft berichtet werden. Trotz der nicht vergleichbaren Methoden zeigt sich hieran, daß der Einfluß variabler Zusammensetzung und Herkunftder Schlämme die Ergebnisse stärker beinflussen kann als mögliche allgemeine Regeln.

Abbildung 14 : Vergleich mit Literaturdaten

Folgt man mit aller gebotenen Vorsicht der Zuordnung, die die Autoren zwischen den Fraktionen ihrer jeweiligen Schemata und den Bindungsformen unternehmen, so besteht auch mit den Arbeiten von Stover (37) und Emmerich (36) Übereinstimmung bezüglich der dominanten Fraktionen. Lediglich Nickel zeigt bei dem letztgenannten ein abweichendes Verhalten, es wird dort ein größerer Anteil durch die Reagentien für austauschbare und karbonatisch gebundene Metalle extrahiert. Der mögliche Grund dieser Differenz wurde bereits in Kapitel 2.4.3.2. angedeutet.

Im Vergleich zur Extraktion von Böden und Sedimenten (36, 43, 44, 47) findet man in Klärschlämmen generell nur kleine Anteile in der Residualfraktion und relativ größere in der austauschbaren Fraktion.

Für die übrigen in dieser Arbeit bestimmten Metalle fehlen Angaben in der Literatur. Eisen und Mangan wurden bestimmt, um die Wirksamkeit von Extraktionsschritt II zu prüfen. Die Ergebnisse zeigen jedoch keine so ausgeprägte Kumulation der beiden Metalle in dieser Fraktion, wie erwartet wurde. Entweder liegen Eisen und Mangan in den untersuchten Schlämmen nicht überwiegend in Form von Hydroxid/Oxid-Hydraten vor oder die Selektivität des Hydroxylaminreagenz muß in Zweifel gezogen werden. Eine Entscheidung dieser Frage ist aufgrund der bisher verfügbaren Daten nicht möglich.

Beim Vergleich mit Literaturangaben ist zu beachten, daß die Metallkonzentrationen untersuchter Schlämme teilweise bis zu einer Größenordnung höher lagen als die in dieser Arbeit gefundenen. Die in 2.1.2. angesprochenen Sorptionsexperimente lassen vermuten, daß dies nicht ohne Einfluß auf die Verteilung zwischen Bindungsformen bleibt.

Zu den Veränderungen der Fraktionierung während der Rotte sind keine direkt vergleichbaren Literaturdaten bekannt. Sposito et al. (59) untersuchten zeitabhängige Effekte anhand eines mehrjährigen Feldversuchs mit wiederholter Klärschlammanwendung und fanden eine tendenziell wachsende Konzentration von Cd, Cu, Ni und Zn in der EDTA - Fraktion (Karbonate), während Pb unverändert blieb. Bloomfield et al. (60,61) untersuchten den Einfluß von aerober und anaerober Inkubation von Faulschlamm auf die essigsäure- und EDTA-extrahierbaren Anteile von Cd, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn. Alle Metalle in den Extrakten außer Pb und Cr nahmen bei anaeroben Verhältnissen ab , bei aeroben außer Pb dagegen zu. Sofern man von den sehr unterschiedlichen Versuchsbedingungen absehen kann, decken sich die eigenen Befunde mit diesen Ausssagen nur bezüglich Cd und Cu.

Ein weiteres bisher in der Literatur noch nirgends diskutiertes Problem bezüglich Fraktion I muß noch erwähnt werden. Dieser Extrakt enthält im Unterschied zu den übrigen nach dem Zentrifugieren und Filtrieren noch kolloidal verteilte Stoffe, die nach dem Ansäuern mit Salpetersäure bei längerem Stehen ausflocken. Die Natur dieser Stoffe wurde nicht näher untersucht, sondern die Suspension vor jeder Messung aufgeschüttelt und als solche oder nach erneutem Filtrieren gemessen. Beide Messungen stimmten überein. Es wäre allerdings einer näheren Untersuchung wert, inwiefern diese Stoffe zur extrahierbaren Metallkonzentration beitragen, was angesichts des relativ hohen Gehalts wasserlöslicher Fulvinsäuren (vgl. 57) in Klärschlamm eine naheliegende Vermutung ist, die durch die im Vergleich zu Fraktion I geringen Konzentrationen in den Dialysaten ge-

stützt wird.

Die Wiederfindungraten der Extraktion im Vergleich zum Gesamtgehalt sind für Cd, Cu, Pb und Hg akzeptabel. Die durchgängig geringe Ausbeute beim Nickel ist wie schon angedeutet vermutlich eine Folge der insgesamt sehr geringen Konzentration. Bei Zn, Fe, Cr, Mn wird in der Summe systematisch ein zu hoher Wert gefunden. Matrixeinflüsse des Extraktionsmittels können nicht der Grund dieses Phänomens sein, da für die Kalibration bei der AAS die jeweiligen Extraktionsmittel verwendet wurden und außerdem ein Vergleich mit Standards in verdünnter Salpetersäure im Rahmen der Meßgenauigkeit Übereinstimmung ergab. Ein Blindwert wurde lediglich in Fraktion II und III für Zn und in Fraktion III für Hg gefunden. Die Zinkblindwerte konnten durch Verwendung von Glasstopfen anstelle von Kunststoffstopfen als Verschluß für die Zentrifugengläser, in denen extrahiert wurde, beseitigt werden. Der Quecksilberblindwert wird durch die Chemikalien eingeschleppt und von den Meßwerten subtrahiert.

Die Bestimmung in einer Luft/Acetylen-Flamme ist nach Welz (58) für die meisten untersuchten Elemente störungsfrei. Interferenzen von Eisen und Nickel, die durch Zugabe von Ammonchlorid zu beseitigen sind, wurden bei der Chrombestimmung berichtet (58). Möglicherweise ist dies der Grund für eine Minderbestimmung von Chrom im Gesamtaufschluß, im Vergleich zu den Ammoniumsalzhaltigen Fraktionen I und III.

Das AAS-Signal von Mangan wird durch Salpetersäure in Konzentrationen über 10 % erniedrigt. Bei den Proben M4 wurde im Gegensatz zu den übrigen nach dem Aufschluß nicht abgeraucht, was der Grund für die exorbitanten Wiederfindungs-

raten dieser Gruppen von 284 und 344 % sein dürfte. Deshalb wurden sie bei den in 2.4.3. angegebenen Mittelwerten nicht berücksichtigt.
Die Reproduzierbarkeit ist mit wenigen Ausnahmen gut. Der Wert von 12.4 ppm Hg in Fraktion II ist ein eindeutiger Ausreißer, wie er bei diesem Element relativ häufig auftritt.

2.5.3. Zusammenfassung

Die Klärschlammkompostierung zeitigt keine sehr ausgeprägten Veränderungen der im Klärschlamm gebundenen Metalle.
Der Vergleich der relativen extrahierbaren Konzentrationen der Metalle in Rohprodukt und Kompost ergibt folgende Reihen :

I. Fe > Mn > Cd > Zn > Pb > Cu > Cr >> Ni, Hg

II. Cd > Zn > Hg > Mn > Pb > Cr > Fe > Ni > Cu

III. Cu > Cr > Pb > Ni > Fe > Zn > Hg > Cd > Mn

IV. Ni > Hg > Cr > Pb, Cd > Fe > Cu > Mn > Zn

Die Verteilung von Eisen in Modellversuch 4 (M4) blieb bei den oben angegebenen Reihen außer Betracht.
Verschiebungen in Richtung labilerer Bindungsformen infolge der Rotte sind bei Cd, Hg und, mit Einschränkungen, bei Fe und Cu festellbar. Pb zeigt eine Neigung zur Verlagerung in die organische Fraktion. Für die übrigen Metalle sind keine eindeutigen Trends ablesbar.

3. Summenparameter EOCL

Da in Klärschlammextrakten, die mit GC/ECD untersucht wurden, eine Vielzahl von bisher nicht identifizierten Substanzen erkennbar sind und bei den bekannten Stoffen relativ große statistische Schwankungen der gefundenen Konzentrationen festgestellt wurden, erschien es nicht sehr vielversprechend, die eingangs gestellte Frage nach einem möglichen Abbau chlororganischer Verbindungen bei der Kompostierung durch die Analyse von einzelnen Substanzen nachzugehen, umsomehr, als sie für ausgewählte höherchlorierte Stoffe bereits verneint wurde (62). Aus diesem Grund wurde auf Summenparameter zurückgegriffen, wie sie in der Abwasseranalytik gebräuchlich sind. Dabei wird organisch gebundenes Halogen als Chlorid bestimmt, nachdem die Kohlenstoff-Halogenbindung oxidativ oder reduktiv zerstört wurde.

3.1. Methoden

3.1.1. Verfahren zur Bestimmung von Summenparametern

In der Literatur beschriebene Verfahren zur Bestimmung von Halogensummenparametern unterscheiden sich durch die Art des Anreicherungsschrittes, die Mineralisierungsmethode und den Nachweis des gebildeten Halogenids. Da bei den verschiedenen Autoren die Einzelschritte unterschiedlich kombiniert wurden, werden sie hier der Übersichtlichkeit halber getrennt abgehandelt.

a) Anreicherung

POX (purgeable organic halogen) erfaßt lediglich die leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffe, die mit einem Inertgasstrom ausgetrieben und im Sauerstoffstrom verbrannt

werden (63).

AOX (adsorbable organic halogen) geht auf grundlegende Arbeiten von Kühn und Sontheimer (64,65) zur Beurteilung von bei der Trinkwasseraufbereitung gebräuchlichlichen Aktivkohlefiltern zurück. Das Wasser wird dabei mit einer definierten Menge pulverisierter Aktivkohle versetzt, die nach Abtrennung über ein Membranfilter mit Kaliumnitratlösung chloridfrei gewaschen wird. Eine Variante dieser Methode (66,67) arbeitet mit XAD-4 anstelle von Kohle als Adsorbens. Dieses vernetzte makroporöse Polystyrolharz hat nach Ansicht der Autoren den Vorteil geringerer Chargenabhängigkeit der Adsorptionseigenschaften und erlaubt eine einfache Elution mit organischen Lösungsmitteln zum Zwecke der Gaschromatographie.

EOX (extractable organic halogen) benutzt zur Anreicherung flüssig/flüssig Extraktion (68-70) und wird oft im Anschluß an die Bestimmung von POX in der gleichen Probe verwendet (71-72). Der gravierndste Nachteil des EOX -Parameters in Wasser ist die Beschränkung auf lipophile Chlororganika. Für Substanzen wachsender Polarität geht die Extraktionsausbeute gegen Null (70).

b) Mineralisierung

Zur Mineralisierung der Chlororganica dient bei den bisher zitierten Autoren durchweg Verbrennung im offenen Rohr mit Sauerstoff und Temperaturen von 800-1100 Grad, teilweise wird Wasserdampf (65) oder ein hochsiedender Kohlenwasserstoff (67) zugemischt, um die sonst schlechte Wiederfindung bei PCB's und anderen hochchlorierten Verbindungen zu verbessern.

Daneben ist noch die Verbrennung in der Knallgasflamme nach Wickbold (vgl. 73) gebräuchlich. Diese Methode liefert zwar mit Testsubstanzen quantitative Ausbeuten, ist aber relativ umständlich zu handhaben.

Außer der Verbrennung existiert noch die Möglichkeit der reduktiven Dehalogenierung durch Stepanov-Aufschluß mit Natrium, die von Koppe und Rautenberg (69) zur Bestimmung des EOX-Gehalts vorgeschlagen wurde. Diese Methode erfordert im Gegensatz zu den anderen keine über die normale Laborausrüstung hinausgehenden Gerätschaften.

c) Halogenidbestimmung

Zur Quantifizierung der gebildeten Halogenidionen wird bei Verbrennung eine Mikrocoulometriezelle benutzt, in der die Abgase kondensiert werden. Die Bestimmung ist sehr empfindlich, (Nachweisgrenze 1 (71) bis 5 ug (74) Chlorid), allerdings ist die elektrochemische Zelle anfällig gegen Verschmutzung der Elektroden (75).

Durch Ionenchromatographie des Kondensats kann Chlorid neben Bromid und zusätzlich der extrahierbare Schwefel (als Sulfat) gemessen werden (77) während bei der Mikrocoulometrie alle Halogenide als Chlorid berechnet werden.

Koppe und Rautenberg (69) benutzten Trübungsmessung von Silberhalogenidkolloiden, doch dürfte dieses Verfahren wegen der Koextraktion organischer Kolloidbildner für Klärschlamm in der Regel nicht brauchbar sein.

Bei ausreichend großen (bis $5*10^{-4}$ molar) Chlorgehalten erfolgt die Messung am einfachsten durch Titration mit Silbernitratlösung und potentiometrischer Endpunktsanzeige. Aufstocken der Messlösung mit einem Chloridstandard erlaubt

die sichere Bestimmung von 50 ug Chlorid. Ehrenberger (73) gibt für Titration in nichtwässrigen Lösungsmitteln eine absolute Nachweisgrenze von 35 ug Chlorid (entspr. 10^{-6} Mol) an, so daß man mit Standardaddition in der Mikrocoulometrie vergleichbare Größenordnungen vorstößt. Nach meiner Kenntnis wurde dies bei der Messung von Halogensummenparametern allerdings noch nicht ausgenutzt.

3.1.2. Eigene Vorgehensweise

Die oben diskutierten Verfahren sind durchweg auf wässrige Matrices ausgerichtet. Es ist zwar grundsätzlich möglich, feste Proben zu verbrennen, doch werden dabei die anorganischen Chlorverbindungen miterfaßt, und der organische, überdies noch erheblich kleinere Anteil ist nur über eine Differenzbildung zugänglich, wodurch sich Analysenfehler potenzieren. Deshalb ist die Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel die Methode der Wahl, zumal sie bei einem Feststoff vermutlich auch für polare Stoffe bessere Ausbeuten liefert, als eine Verteilung im System Wasser/Lösungsmittel.

Zur Mineralisierung bietet sich der reduktive Aufschluß mit Natriumsuspension wegen der einfachen Durchführung in einem Arbeitsgang mit der Extraktion an, seine Wirksamkeit vor allem für höherchlorierte Verbindungen wird an anderer Stelle besprochen. Durch die Art des Aufschlusses ist natürlich die Wahl des Lösungsmittels auf solche beschränkt, die nicht mit Natrium reagieren. In Vorversuchen wurden die besten Ergebnisse bezüglich Ausbeute und Reproduzierbarkeit

mit über Natrium destilliertem Diisopropyläther erzielt, der im folgenden ausschließlich verwendet wurde. Es erwies sich wegen schwankender Blindwerte als notwendig, diese für jede Charge neu zu bestimmen.

Nach Überführung in die wässrige Phase wurde das gebildete Natriumchlorid mit H_2O_2 und einer definierten Menge Chloridstandard versetzt, und die Lösung mit Silbernitratlösung und einer Silber/Silberchlorid-Einstabmeßkette titriert.

Für die in Klärschlamm gefundenen EOX-Werte erwies sich dieses Verfahren als ausreichend empfindlich, gegebenenfalls wurde die eingesetzte Probenmenge verdoppelt.

3.1.3. Bestimmung von löslichem Chlorid und Gesamtchlor

Der mikrobielle Abbau chlororganischer Verbindungen erfolgt in der Regel durch Abspaltung von Chlorwasserstoff (76).

Da HCl bei Anwesenheit von Wasser vermutlich im Substrat verbleibt, sollte Abbau von Chlororganica zu einer Erhöhung des Chloridgehalts führen. Aus diesem Grunde wurde bei zwei der Modellrotteexperimente, bei denen die äußeren Bedingungen besser kontrollierbar waren als bei den Proben aus den Kompostwerken, vor und nach der Rotte der Gehalt an löslichem Chlorid bestimmt.

Eine wässrige Aufschlämmung der Proben wurde in einer im experimentellen Teil beschriebenen Apparatur, je zwei Tage in einem Zelluloseschlauch dialysiert.

Eine längere Dialyse brachte keine höheren Chloridgehalte.

Die Lösung in der Vorlage wurde mit Wasserstoffperoxid versetzt, angesäuert und ohne Standardzugabe titriert, da die Konzentration wesentlich größer als beim EOX war.

Zur Kontrolle der eben beschriebenen Parameter wurde zusätzlich der Geamtchlorgehalt durch Chromsäureaufschluß nach Baubigny und Chavanne (nach 73) bestimmt. Das Verfahren wurde modifiziert, da die in der Orginalliteratur beschriebene Oxidationsmischung aus Kaliumdichromat und Silberdichromat gegenüber reinem Kaliumdichromat eine schlechtere Chloridausbeute und einen größeren Blindwert ergab, zudem Silberdichromat selber hergestellt werden muß, und das Ausgangsmaterial Silbernitrat (4 g /Aufschluß) nicht eben billig ist. Abweichend von der abgebildeten Apparatur wurden als Absorptionsvorlagen drei hintereinandergeschaltete Blasenzähler benutzt. Fünf Blasenzähler anstatt drei brachten keine höhere Ausbeute. Zusätzlichwurde eine Parallelbestimmung mit Verbrennung im Sauerstoffstrom und Mikrocoulometrie vorgenommen. An dieser Stelle sei Herrn Dr.W.Jäger für die freundliche Erlaubnis zur Benutzung seiner Dorman-AOX Anlage gedankt. Die ursprünglich projektierte selektive Bestimmung der Chlororganica mit dieser Anlage durch thermische Desorption des trockenen Klärschlamms, wie sie von Kühn und Sontheimer (65) unternommen wurde, war mangels eines zweiten, getrennt heizbaren, mit Inertgas gespülten, Ofens nicht möglich, so daß nur der Gesamtgehalt bestimmt werden konnte.

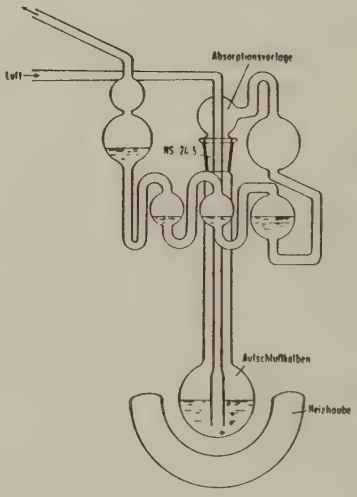


Abbildung 15 : Aufschlußapparatur (73)

3.1.4. Untersuchungen zur Qualitätssicherung

a) Reproduzierbarkeit

Es wurden getrennt untersucht : die Reproduzierbarkeit der Titration in Abhängigkeit von der vorgelegten Chloridmenge, die Reproduzierbarkeit des Aufschlusses, indem 12.5 g einer Probe extrahiert, der Extrakt in 4 Aliquots geteilt und jedes für sich verseift wurde, und schließlich die Reproduzierbarkeit der gesamten Prozedur an verschiedenen Proben. Tabelle 15 gibt die Ergebnisse der Titration mit Chloridstandard wieder.

Tabelle 16 : Reproduzierbarkeit der Titration

vorgelegtes Chlorid (mg)	0.1	0.2	0.5
gefunden (mg)	0.11	0.25	0.505
	0.13	0.27	0.511
	0.14	0.24	0.501
			0.503
			0.500
			0.501
Mittelwert (mg)	0.13	0.25	0.504
relative Standardabw. (%)	12	6	0.8

Es ist nicht zu übersehen, daß unterhalb von 0.5 mg der Fehler drastisch ansteigt, weshalb bei realen Proben versucht wurde, durch Variation der zugesetzten Standardmenge diese

Konzentration in etwa einzustellen. Andererseits sollten wesentlich größere Mengen im Interesse der für eine Bestimmung erforderlichen Zeit vermieden werden.
Der Grund für die schlechten Ergebnisse mit geringeren Mengen liegt in der abnehmenden Höhe des Potentialsprungs am Endpunkt der Titration. Die graphische Auswertung nach der Tangentenmethode wird umso ungenauer, je geringer die Steigung der Potentialkurve zwischen den beiden Wendepunkten ist.

Es folgen nun die Ergebnisse für den geteilten Aufschluß und die Mehrfachbestimmung der Einzelproben, für letztere wurden je 2 g verwendet. DR bezeichnet eine Mischprobe aus sämtlichen Proben der Serie DR (vgl. S. 24).

Tabelle 17: Reproduzierbarkeit des EOCl-Wertes

Probe	DR *	DR	DR3	M4K2	M4K3
Wiederholungen	4	5	3	4	6
Mittelwert (ug/g)	30	30	33	18	19
relative Standardabweichung (%)	4	9	8	21	20

* geteilter Aufschluß

Die Reproduzierbarkeit für die Proben DR und DR3 ist befriedigend, ein Grund für die größeren Schwankungen der beiden M4K-Proben könnte in der geringen Absolutmenge zu

finden sein, die trotz Verdoppelung der eingesetzten Probenmenge an der Untergrenze der mit diesem Verfahren noch verläßlich bestimmbaren EOCl-Gehalte liegen dürfte. Es kann allerdings auch nicht ausgeschlossen werden, daß die Inhomogenität der Matrix bei diesen Proben größer ist.

Für die Dialyse und den Chromschwefelsäureaufschluß wurden bei vierfacher Wiederholung relative Standardabweichungen von 2 und 6 % gefunden.

b) Extraktionszeit

Beim Übergang von 2 auf 3 Stunden Extraktionszeit erhöhte sich der EOCl-Wert nicht mehr. Trotzdem wurde im folgenden sicherheitshalber 3 Stunden extrahiert.

c) Wiederfindung

Wiederfindungsraten wurden bestimmt, indem je 1 ml verdünnte Standardmischungen in Aceton auf vorextrahierte Proben in den Soxhletextraktor pipettiert und extrahiert wurden.

Es wurden folgende Substanzen geprüft :

Ein Standardgemisch aus Methylenchlorid
Chloroform
Tetrachlorkohlenstoff
Trichloräthylen
1,2-Dichlorbenzol

in Verdünnungen (Vol./Vol.) von 1:5500 (M) und 1:55000 (M/10) entsprechend 0.24, 0.27, 0.29, 0.27, 0.24 b.z.w. 0.024, 0.027, 0.029, 0.027, 0.024 mg/ml.

Als Modell für höherchlorierte Verbindungen wurde Clophen A30 gewählt, da A50 oder A60 nicht in ausreichender Menge

zur Verfügung standen. Als polare Verbindungen wurden Trichlorphenol und Trichloressigsäure benutzt. Sie wiesen unerwartet schlechte Wiederfindungsraten bei der Extraktion auf. Um festzustellen, ob dies durch mangelnde Effizienz der Extraktion oder des Aufschlusses bedingt war, wurden gleiche Mengen mit Diisopropyläther und Natrium am Rückfluß gekocht, daraus resultierende Wiederfindungsraten sind in Tabelle 18 in Klammern vermerkt.

Tabelle 18 : Wiederfindungsraten EOCl

Standard	Wiederfindung (%)
M	99
M/10	102
Clophen A30	101
Trichlorphenol	13 (75)*
Trichloressigsäure	30 (88)*

* Wiederfindung des Aufschlusses

Es erstaunt, daß die beiden polaren Substanzen auch bei dem Aufschluß ohne Extraktion nicht vollständig mineralisiert werden und Trichlorphenol trotz geringerer Polarität die schlechteren Ausbeuten ergibt. Eine Erklärung für dieses Phänomen konnte nicht gefunden werden.

Die Wiederfindung der Dialyse wurde mit Chloridstandard geprüft. Bei einer eingesetzten Menge von 500 ug fanden sich im Mittel nach zwei Tagen Dialyse 531 ug im Extrakt, der

Blindwert betrug 26 ug.

Für den Chromschwefelsäureaufschluß dienten Kochsalz und p-Dichlorbenzol als Testsubstanzen. In der Absorptionslösung wurden 96 und 74 % der eingesetzten Chloridmengen bestimmt. Die geringe Wiederfindung des Dichlorbenzols könnte durch Verflüchtigung bedingt sein, da im Reaktionsgefäß Temperaturen um 150 Grad herrschen.

Der Vergleich von Aufschluß und Verbrennung im Sauerstoffstrom mit Mikrocoulometrie ergab eine recht gute Übereinstimmung der Mittelwerte von 284 und 295 ug, allerdings war die Schwankung der Meßwerte bei der Verbrennung erheblich größer, daaus apparativen Gründen nur ca. 20 mg eingesetzt werden konnten (1g beim Aufschluß).

d) Störungen

Koppe/Rautenberg (69) und Hagenmaier/Jäger (70) berichten übereinstimmend eine Störung der EOCl-Bestimmung durch Sulfid, die durch H_2O_2 Zugabe beseitigt werden kann. Dies wurde durch die eigenen Untersuchungen bestätigt. Mit wachsenden Mengen bis zu 0.87 mg Sulfid versetzte Chloridstandards zeigten bei der Titration in Gegenwart von H_2O_2 keinen Mehrverbrauch von $AgNO_3$-Lösung. Darüberhinaus ist die Anwesenheit von nicht oxidiertem Sulfid schon optisch leicht feststellbar, da in diesem Fall die Silberoberfläche der Meßkette schwarz anläuft.

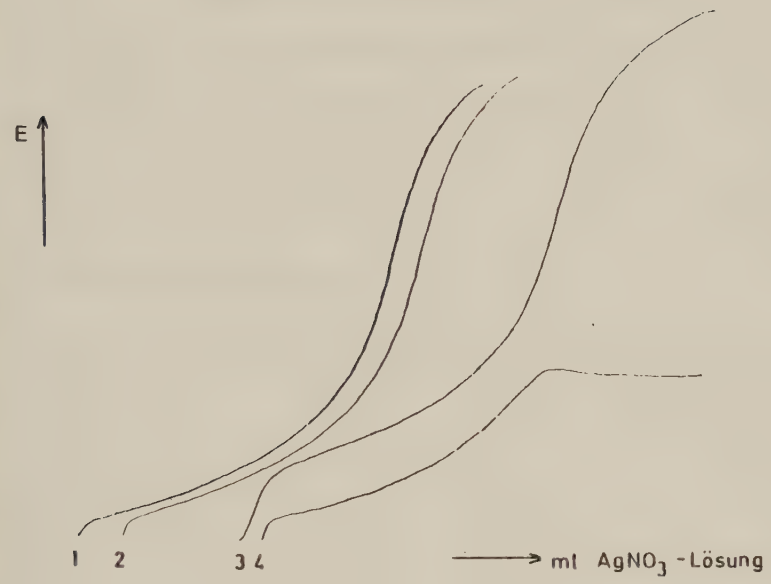
Lohr et al. (78) fanden Störungen der Chloridbestimmung nach Bombenaufschluß halogenorganischer Substanzen mit Natrium durch Cyanid, das aus organischen Stickstoffverbindungen

gebildet werden kann.

Daraufhin mit NaCN-Lösung und H_2O_2 versetzter Chloridstandard zeigte bis zu einer Absolutmenge von 0.54 mg Cyanid keine Veränderung. Bei einer Zugabe von 1.35 mg war die Titrationskurve nicht mehr auswertbar, da sie keinen zweiten Wendepunkt zeigte, sondern plötzlich scharf abknickte. Ein derartiger Kurvenverlauf wurde bei keiner der realen Proben festgestellt (vgl. Abbildung 16).

Bromid kann mit potentiometrischer Titration theoretisch neben Chlorid bestimmt werden. Ein Chloridstandard wurde mit 13 ug Bromid aufgestockt. Die kleine Menge wurde wegen der geringen Produktion bromierter relativ zu chlorierten Verbindungen gewählt. Ein zweiter Umschlagspunkt war bei Titration nicht erkennbar, sondern lediglich ein steilerer Anstieg der Potentialkurve zu Beginn. Der Mehrverbrauch entsprach 26 ug Chlorid entsprechend 11 ug Bromid. Wenn im folgenden von EOCl-Werten die Rede ist, muß man sich aufgrund des eben gesagten bewußt sein, daß darin eventuell vorhandene bromierte Verbindungen, als Chlorid berechnet, enthalten sind. Praktisch dürfte dies aber wegen des schon erwähnten geringen Produktionsumfangs kaum eine Rolle spielen.

Abbildung 16 : Titrationskurven



1: Chloridstandard; 2: + Sulfid; 3: + Bromid; 4: + Cyanid

Um qualitative Informationen über die Polarität der extrahierten Verbindungen im Hinblick auf die Analyse von Einzelsubstanzen zu gewinnen, wurde der Extrakt einer Mischprobe DR mit "Snyder-Column" und Kuderna-Danish-Konzentrator vorsichtig unter vermindertem Druck eingeengt und auf eine Aluminiumoxidsäule (Akt. St. III) aufgetragen. Dann wurde zunächst mit 50 ml Hexan, darauf mit 100 ml Diisopropyläther eluiert und die beiden Fraktionen mit Natrium am Rückfluß gekocht. Bei einem zweiten Versuch wurde Aluminiumoxid Akt. St. V benutzt. Eine Kontrolle mit der gleichen Probenmenge wurde direkt verseift. Folgende Chloridmengen wurden gefunden :

Tabelle 19 : Polarität der extrahierten Chlororganika

Akt. Al_2O_3	Hexan	Diisopropyläther	Summe	
V	57	51	108	(ug)
III	69	25	94	(ug)
Kontrolle			102	(ug)

Die Extrakte enthalten also vorwiegend schwach bis mittelpolare Substanzen.

3.2. Ergebnisse und Diskussion

a. EOCl

In der folgenden Tabelle sind die Mittelwerte der EOCl-Bestimmungen aller Probenserien zusammengefaßt. Die Bezeichnung der Gruppen entpricht der auf S.28 angegebenen, D steht für Dettenhausen, De für Denkendorf, R für Rohmaterial, K für Kompost, M für Modellrotte.

Tabelle 20 : EOCl-Werte

Gruppe	Stichpr. zahl	Mittel (ug/g)	Bereich (ug/g)	Std.abw. (ug/g)	s %
DR	12	24	9 - 35	9	36
DK	14	24	15 - 32	5	18
DeR	5	24	17 - 40	9	34
DeK	5	19	16 - 22	2	10
DR	12	24	9 - 35	9	36
M1K	3	15	11 - 18	3	20
M2/3R	3	23	19 - 26	3	12
M2K	1	14			
M3K	1	9			
M4R	3	18	15 - 21	3	17
M4K	3	15	14 - 16	1	7

Mit Ausnahme der beiden Probenserien aus Dettenhausen (DR,DK) stellt man vom Rohprodukt zum Kompost eine Abnahme des EOCl-Wertes fest.

Angesichts des in Kapitel 2.5.1. zum Glühverlust gesagten, stellt das abweichende Verhalten von DR/DK die festgestellte Tendenz nicht in Frage. Die stärkere Abnahme bei den Modellrotteversuchen erklärt sich wohl aus der längeren Rottezeit.

Tabelle 21 : Chlorid und Gesamtchlor in der Modellrotte (ug/g)

	EOCl	lösl.Cl.	Ges.Cl.	EOCl + lösl.Cl.	Ges.Cl. - (EOCl+lösl.CL)
M2/3R	23	335	410	358	52
M2/3K	12	363	483	375	108
M4R	18	372	441	400	41
M4K	15	369	492	384	108

(M2/3K : Mittelwert der Modellrottevers. M2 und M3)

Die Zunahme von löslichem Chlorid und Gesamtchlor in Tabelle 21 kann teilweise durch den Rotteverlust erklärt werden, doch spiegelt sie sicherlich auch statistische Schwankungen. Auffällig ist darüberhinaus, daß die Summe von löslichem Chlorid und EOCl immer kleiner als der Gesamtchlorgehalt ist, in der Matrix also chlorhaltige Stoffe enthalten sind, die weder wasser- noch ätherlöslich sind.

Hinsichtlich der Frage nach einem Abbau chlororganischer Verbindungen bringen die Werte für lösliches Chlorid keine Klarheit. Selbst wenn die in 3.1.3. gemachte Annahme, daß Abbau mit einem Anstieg des löslichen Chlorids einhergeht, zutreffend sein sollte, ist der Effekt angesichts der Größenverhältnisse von EOCl zu löslichem Chlorid viel zu klein. Daher muß offen bleiben, ob die beobachtete Abnahme des EOCl-Wertes durch Abbau, Einbindung in die Matrix (vgl. 79) oder Verflüchtigung bedingt ist.

3.3. Zusammenfassung

Der EOCl-Wert nimmt durch die Rotte ab. Ob es sich dabei um einen echten mikrobiellen Abbau der Chlororganika, um eine Veränderung der Extrahierbarkeit oder um Verflüchtigung handelt ist aufgrund der vorliegenden Daten nicht zu entscheiden.
Die Ergebnisse der Modellrotteexperimente deuten darauf hin, daß der Effekt mit der Rottezeit zunimmt.

4. Chlororganische Einzelsubstanzen

Der EOCl-Parameter kann nur einen groben Eindruck von der Gesamtbelastung durch synthetische chlororganische Substanzen liefern, der zwar für Sreeninguntersuchungen nützlich ist, aber beispielsweise keine Aussagen über die gesundheitliche Relevanz für den Menschen erlaubt, da Giftwirkung und eventuelles cancerogenes oder mutagenes Potential der beitragenden Einzelsubstanzen sehr unterschiedlich sein können. Aus diesem Grund wurde im Anschluß an die EOCl-Bestimmung versucht, einzelne Verbindungen oder Verbindungsklassen gaschromatographisch mit EC-Detektion zu bestimmen. Da solche Untersuchungen recht arbeits- und zeitintensiv sind, wurden sie auf eine Mischprobe aus Rohmaterial aus Dettenhausen beschränkt.

Bisherige Untersuchungen über toxische Organika in Kläranlagen orientierten sich meist an der Liste der 114 (organischen) "Priority Pollutants" (vgl. 80) von denen 73 Halogenverbindungen sind. Der Vergleich von Zulauf und Ablaufkonzentrationen ergab Reduktionen zwischen 50 und 90 % für Lindan, Heptachlor, PCP und Arochlor 1254 (80,81). Zur Entfernung organischer Stoffe aus dem Abwasser tragen mehrere Mechanismen bei :

1. Strippen leichtflüchtiger Stoffe durch die Belüftung
2. Adsorption an Schwebstoffe
3. Abbau (mikrobiell und chemisch)

Für die Gehalte im Klärschlamm ist hauptsächlich Punkt zwei von Bedeutung. Die Anreicherung ist dem Oktanol/Wasserverteilungskoeffizienten proportional und besonders ausgeprägt im Primärschlamm (81), weshalb auch Substanzen im Schlamm gefunden werden, die aufgrund ihres Dampfdruckes eigentlich

gestrippt werden sollten (vgl. 82). Tatsächlich gehörten in einer umfänglichen Studie der EPA (83) die chlorierten Lösungsmittel Methylenchlorid, 1,2-trans-Dichlorethylen, Trichlorethylen zu den am häufigsten (> 50 % aller Proben) im Schlamm gefundenen Chlororganika.

Bedauerlicherweise fehlten für die Analyse dieser leichtflüchtigen Stoffe die apparativen Voraussetzungen (purge & trapp Vorrichtung, Dickfilmkapillarsäule). Da jedoch bei der Betimmung des EOCl-Parameters mit getrockneten Proben gearbeitet wurde, ist ein wesentlicher Beitrag leichtflüchtiger Verbindungen nicht zu erwarten.

Für PCB's, chlorierte Pestizide und Chlorphenole wurde auf etablierte Methoden aus der Literatur zurückgegriffen. Bei diesen Verfahren wurde auf qualitative Prüfung von Wiederfindungsraten etc. verzichtet.

Alle im folgenden besprochenen Untersuchungen wurden mit chemisch gebundenen Silicongummiphasen in Quarzkapillaren durchgeführt.

4.1. Methoden

4.1.1. PCB's und chlorierte Pestizide

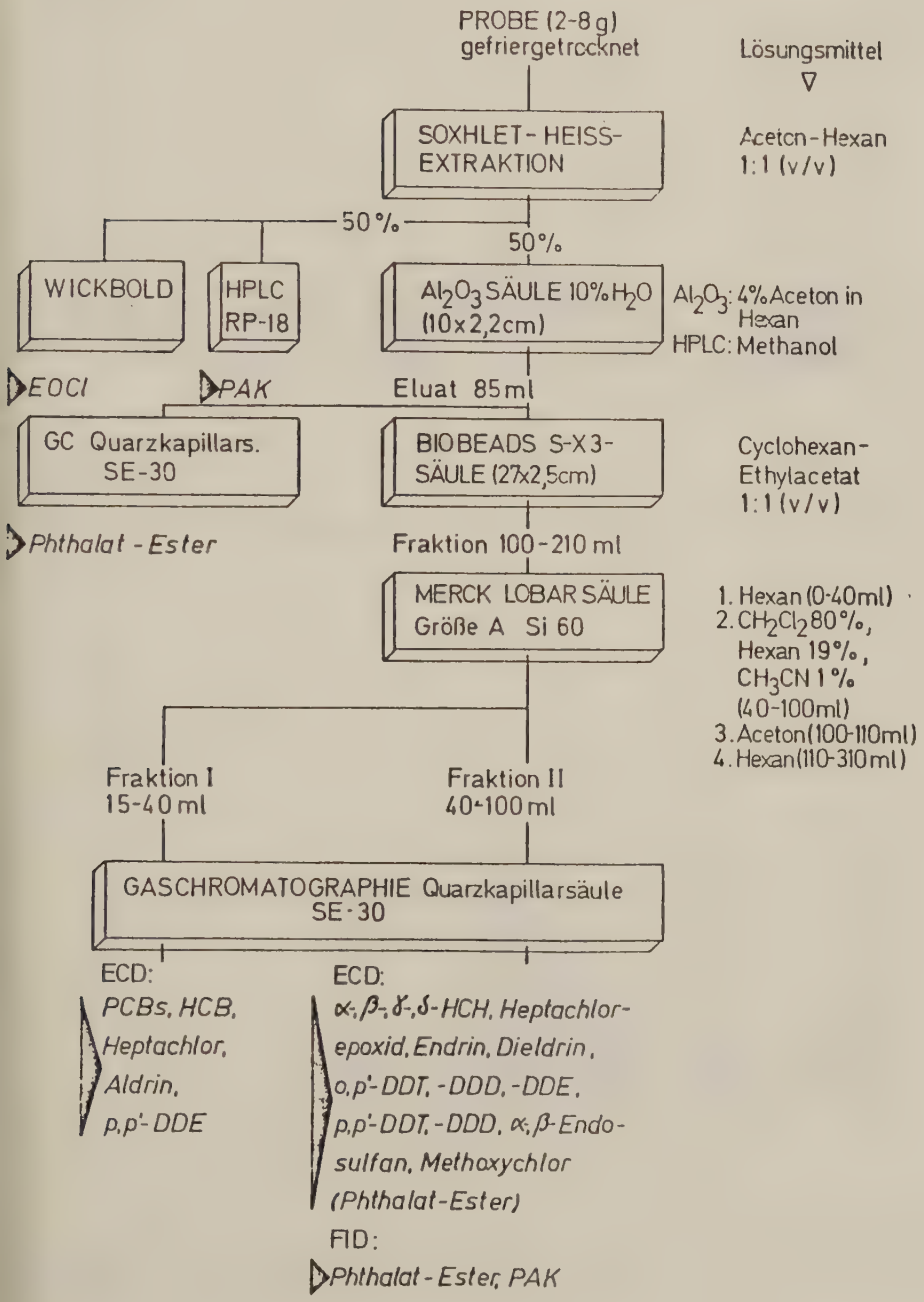
Diese Substanzen wurden extrahiert und nach einem von Hagenmaier und Krauß (vgl. 84) entwickelten Schema aufgereinigt. Es kombiniert den Aluminiumoxid/Kieselgel Cleanup nach Law und Goerlitz (85) mit der Abtrennung von Lipiden und freien Fettsäuren mittels Gelpermeationchromatographie (86). Beide Reinigungsmethoden für sich vermögen die großen Fettsäuremengen in Klärschlamm nicht zu bewältigen.

Die Identifizierung der Pestizide erfolgte mittels Standardaddition. PCB's sind als Clophen A-60 angegeben, dessen Isomerenmuster dem der realen Proben am nächsten kam. Quantifiziert wurde nach der Peakhöhe, weil bei schlecht aufgelösten Chromatogrammen die Auswertung der Peakflächen schlecht reproduzierbar war.

Die folgenden Abbildungen zeigen das Reinigungsschema und einige typische Chromatogramme.

Für die Zuordnung der im Pestizidstandard (Abb. 19) enthaltenen Substanzen sei auf die Arbeit von Brunner (84) verwiesen.

Abbildung 17 : Reinigungsschema für Pestizide und PCB's



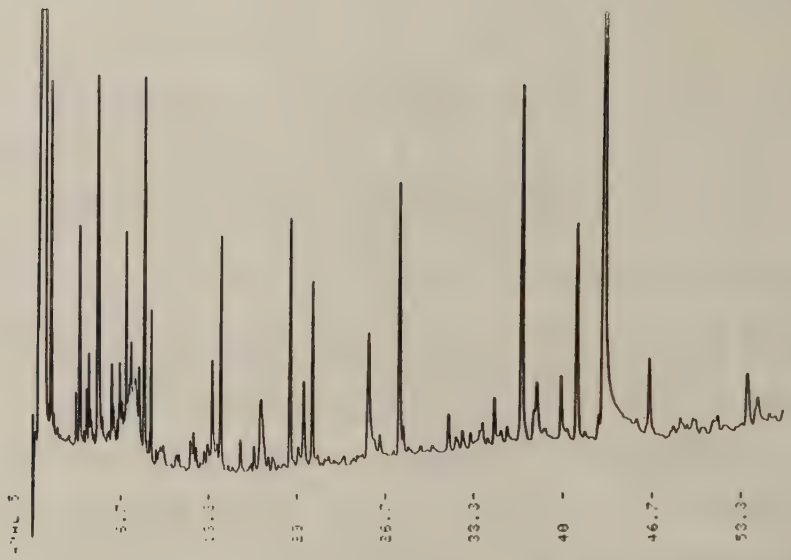


Abb.18 : DR Pestizidfrakt. 1 ul 60°/3 min//20°/min//150°//2°/min//27

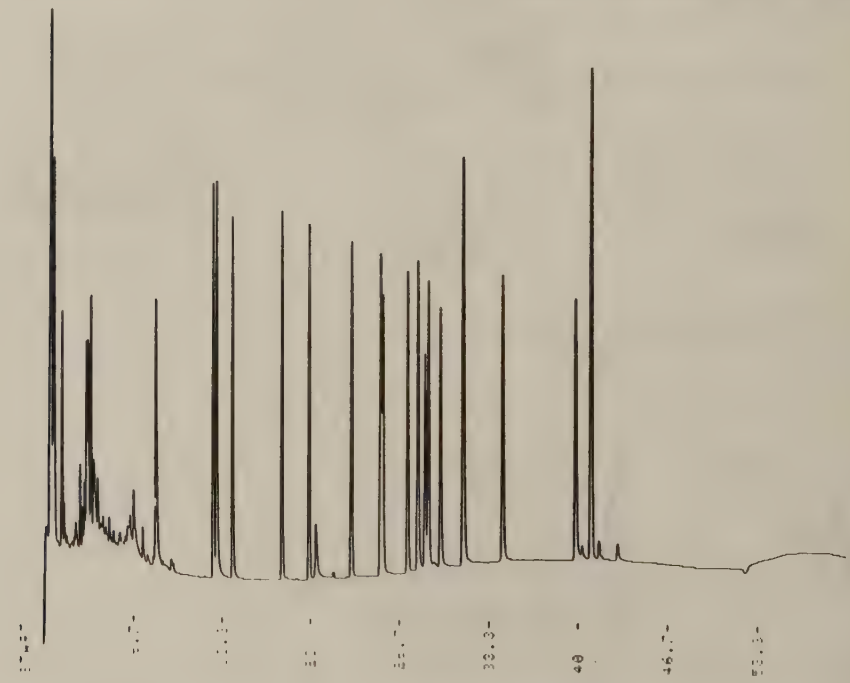


Abb.19 : Pestizidstandard 1 ul 60°/3 min//20°/min//150°//2°/min//270

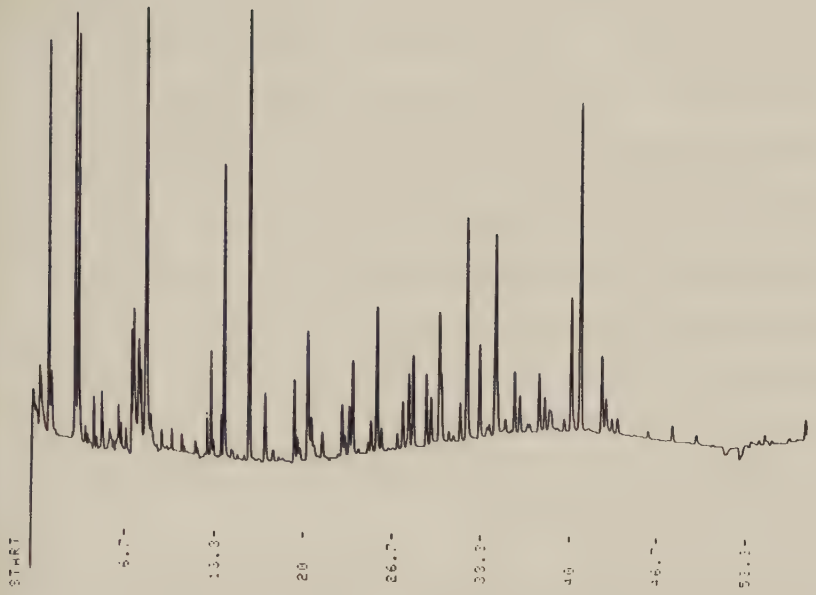


Abb.20 : DR PCB-Fraktion 1 ul 60°/3 min//20°/min//150°//2°/min//270°

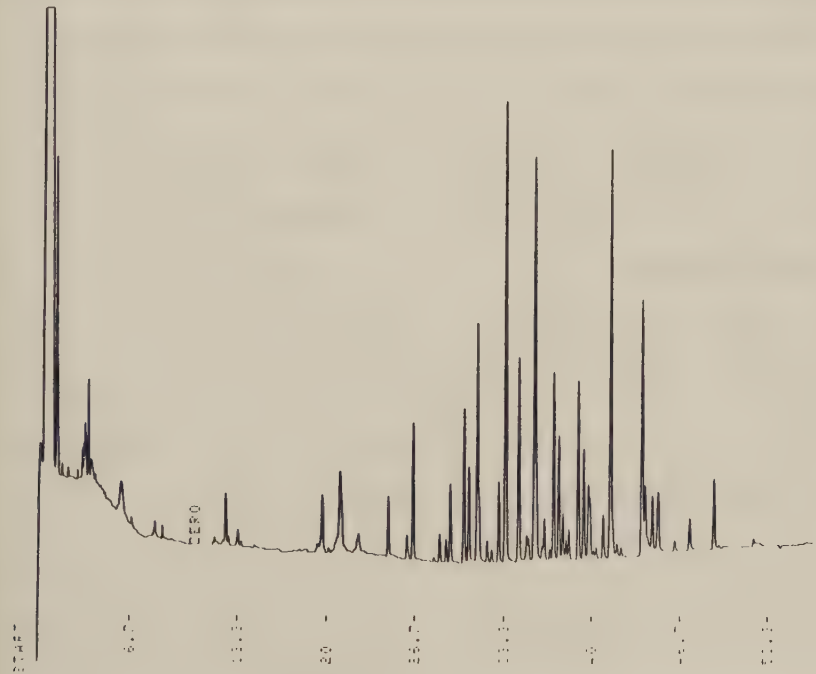


Abb.21 : Clophen A60 1 ul 60°/3 min//20°/min//150°//2°/min//270°

4.1.2. Chlorphenole

Die Analyse der Phenole nutzt die sauren Eigenschaften dieser Substanzklasse zur Abtrennung störender Begleitsubstanzen, indem die Phenolate mit wässrigen Alkalien aus dem organischen Extrakt ausgeschüttelt werden. Aus den so erhaltenen Lösungen wird nach Ansäuern (pH < 1) mit Hexan oder Methylenchlorid rückextrahiert. Die Phenole können mit Diazomethan (87) oder Pentafluorobenzoylchlorid (88) derivatisiert werden. Letzteres erhöht die Empfindlichkeit der EC-Detektion, was besonders bei niedrig chlorierten Phenolen von Vorteil ist.

Für die eigenen Untersuchungen wurde die Derivatisierung mit Acetanhydrid nach Wegman (89) gewählt, weil dieses Reagenz verfügbar war. Es wird nach Überschichten der wässrigen Phenolatlösung mit Hexan im Scheidetrichter zugesetzt, so daß beim Umschütteln die gebildeten Phenolacetate sofort in die organische Phase überführt werden. Diese wird mit Natriumsulfat getrocknet und kann so zur GC-Analyse verwendet werden.

Da bei dieser Vorgehensweise jedoch ein Großteil der im Klärschlamm enthaltenen Fettsäuren in die Probenlösung gelangt, ist es zur Schonung der Kapillarsäule empfehlenswert, sie vor der alkalischen Extraktion aus der organischen Phase durch Gelpermeation abzutrennen.

4.1.3. Wasserdampfflüchtige Substanzen

Die zahlreichen nicht zugeordneten Peaks im vorderen Teil der Chromatogramme der Pestizid- und PCB-Fraktionen lassen vermuten, daß noch eine Vielzahl anderer Verbindungen zum EOCl-Wert beitragen. Um wenigsten einige Hauptkomponenten zu identifizieren, wurden Chromatogramme von Klärschlamm-extrakten mit den folgenden Standardsubstanzen verglichen, die größtenteils von der Probenbank der US EPA bezogen wurden :

St 1	St 4
(2) 1,2-Dichlorbenzol	bis(2-Chlorethyl)ether
(1) 1,4-Dichlorbenzol	bis(2-Chlorisopropyl)ether
(6) 1,2,3-Trichlorbenzol	bis(2-Chlorethoxy)methan
(5) 1,2,4-Trichlorbenzol	4-Chlorphenylphenylether
(4) 1,3,5-Trichlorbenzol	
(8) 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	St6
(8) 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	2-Chloranilin
(10) Pentachlorbenzol	3-Chloranilin
(3) o-Chlorbenzaldehyd	4-Chloranilin
(7) o-Chlornitrobenzol	3,4-Dichloranilin
(9) 2-Chlornaphthalin	2,4,6-Trichloranilin
St3	St7
(2) Hexachlorethan	Monochloressigsäure
(4) Hexachlorbutadien	Trichloressigsäure
(5) Hexachlorpentadien	
(3) 1,2,4,5-Tetrachlortoluol	Halowax 1001
(1) 4-Chlorbenzotrifluorid	
(6) Pentachlornitrobenzol	Halowax 1099

Die in Gruppen zusammengefaßten Verbindungen wurden jeweils in einem Mischstandard vereinigt. Nachfolgend sind beispielhaft die Chromatogramme von St 1 und St 3 wiedergegeben. Die Numerierung der Peaks korrespondiert mit den oben in Klammern angegebenen Zahlen. Die nicht zugeordneten Peaks von St 3 rühren von Verunreinigungen der Einzelsubstanzen her.

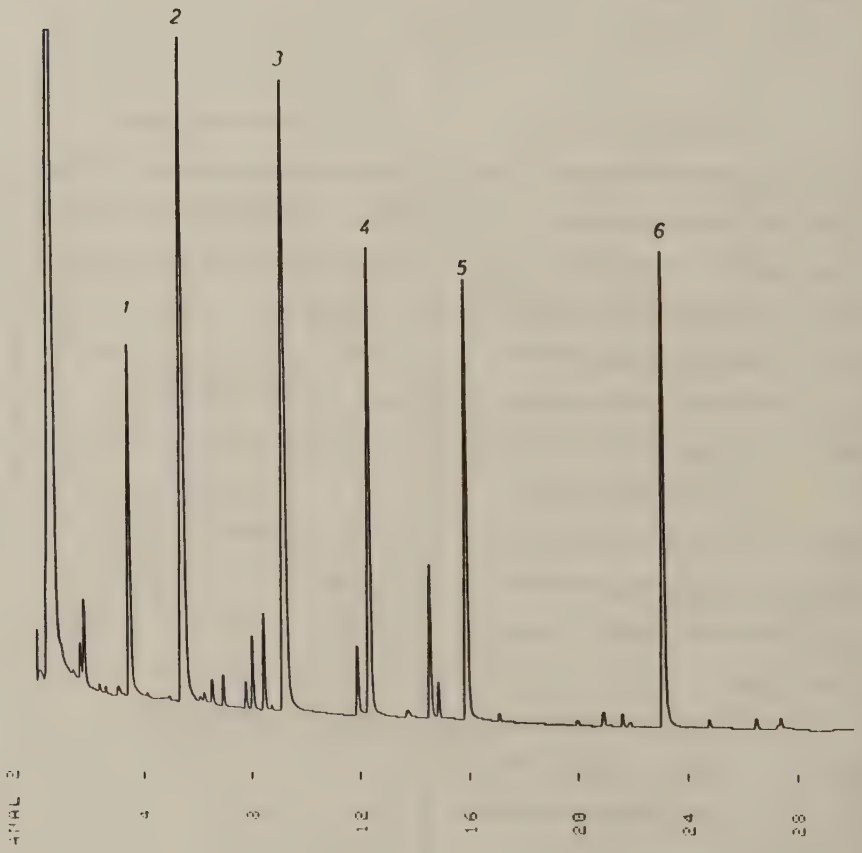


Abb. 22 : Standard 3 1 ul 60°/2 min//20°/min//90°/10 min//20°/min//

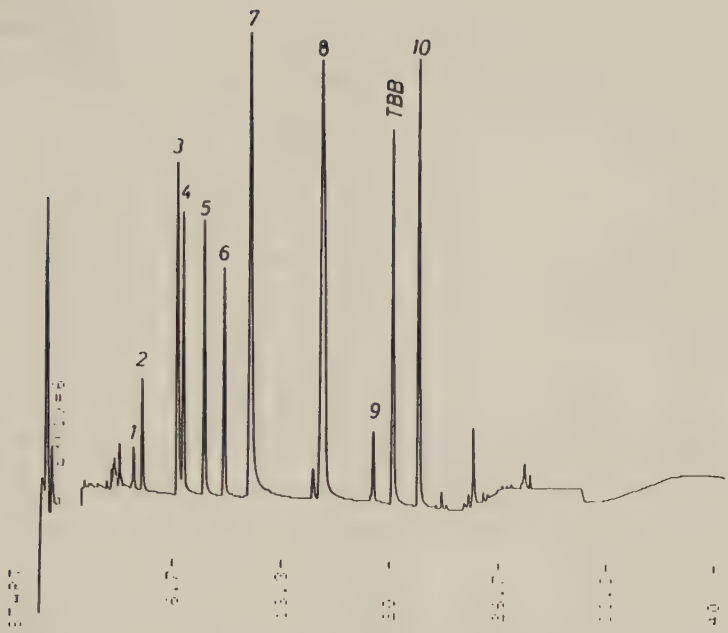


Abb. 23 : Standard 1 1ul 60°/2min//20°/min//90°/10 min//20°/min//270°

Bei der Soxhletextraktion sind trotz flüssigchromatographischer Aufreinigung schwerflüchtige Begleitsubstanzen in der Probenlösung vorhanden, was sich nach einer Reihe von on column Injektionen durch die abnehmende Trennleistung der Kapillarsäule störend bemerkbar macht. Um dies zu vermeiden wurde für die weiteren Untersuchungen Wasserdampf-Solvens-Codestillation (steam-codestillation-extraction SCDE) als Anreicherungsmethode gewählt. Dabei wird in der abgebildeten Apparatur Wasserdampf, der aus einer Aufschlämmung der Probe abdestilliert, gemeinsam mit Hexandampf in einen Kühler geleitet. Aus dem darunter angebrachten Phasenscheider rinnen beide Kondensate wieder in ihre Vorlagen zurück. Bei der Wasserdampfdestillation ist der Partialdruck der nicht wasserlöslichen Begleitsubstanzen proportional ihrem

Dampfdruck und dem Molekulargewicht (90). Daher sollten erstens weniger schwerflüchtige Substanzen in den Extrakt gelangen und außerdem bei ähnlichem Dampfdruck die schwereren chlorierten Verbindungen relativ stärker angereichert werden, als nichtchlorierte. Für Versuche mit Pestizid- und PCB-Standards in Wasser geben Godefroot et al. (91) Wiederfindungsraten von 100 % für Pestizide und 95 % für Arochlor 1260 nach einer Stunde Extraktionzeit an. Veith und Kiwus (92) gewannen mit einer Variante des Verfahrens, bei der das überdestillierte Wasser im Kühler in das Extraktionsmittel tropft (SDE : steam-destillation-extraction) für PCB's, p,p'-DDE, Mirex und Heptachlor 104 - 90 % der eingesetzten Standards zurück, wogegen Santa Maria et al. (92a) von gespikten Homogenaten verschiedener Gemüsesorten sehr wechselnde und bedeutend geringere Wiederfindungsraten (um 50%) chlorierter Pestizide berichten. Dabei waren die Ausbeuten bei Möhren systematisch niedriger als in den anderen Matrices, was angesichts des Fettgehalts von Möhren für die eigenen Befunde in Klärschlamm bemerkenswert ist .

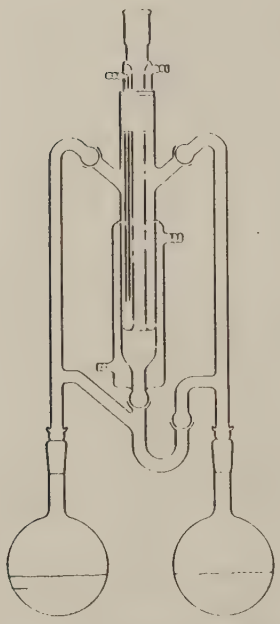


Abb. 24
SDCE-Apparatur (nach 86)

Bei der Analyse von Aromastoffen, ist SCDE schon länger

gebräuchlich. Dabei werden für diverse Ester und Terpene durchweg Wiederfindungsraten um 100 % angegeben (93), wogegen Curvers und Rijks (94) mit Phenol, o,m,p-Kresol und verschiedenen isomeren Dimetylphenolen sehr wechselnde Ergebnisse zwischen 17 (Phenol) und 97 % (2,6-Dimethylphenol) erzielten. Peters (95) stellte bei einem Vergleich von flüssig-flüssig Extraktion (LLE), SDE und SCDE folgende Wiederfindungsraten fest :

Tabelle 22 : Wiederfindung bei verschiedenen Anreicherungsmethoden

	LLE	SDE	SCDE	(%)
Chlorbenzol	72	59	82	
Phenol	72	-	79	
2-Chlorphenol	73	77	80	
4-Chlorphenol	69	-	66	
2-Nitrophenol	83	97	83	
4-Nitrophenol	90	-	-	
Naphtalin	82	95	87	
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	82	80	87	
Dimethyphtalat	96	45	62	
Pentachlorphenol	86	85	86	

Bezüglich Phenol steht die Arbeit von Peters im Widerspruch zu den Ergebnissen von Curvers und Rijks. Im übrigen bleibt festzustellen, daß Anreicherung mittels SCDE der SDE Methode überlegen und der LLE zumindest ebenbürtig ist.
Da jedoch in allen zitierten Arbeiten mit gespikten Rein-

wasserproben gearbeitet wurde, ist Vorsicht bei der Übertragung auf Klärschlammproben angebracht. Lediglich zwei Autoren gaben Werte für Umweltmatrices an : Coock et al. (96) spikten ein marines Sediment mit 1-Chlornaphtalin (80 % Wiederfindung), Veith und Kiwus (92) untersuchten Flußsedimente und Gewebe von Fischen und fanden 78 und 82 % des eingesetzten Arochlor 1016, allerdings erst nach 7 Stunden Extraktionszeit.

Bei den eigenen Untersuchungen wurde eine in Wasser aufgeschlämmte Klärschlammprobe 9 Stunden extrahiert, nach Erkalten mit Standards versetzt und bei gelegentlichem Umschütteln einen Tag stehen gelassen, damit sich Absorptions- und Verteilungsgleichgewichte einstellen konnten. Anschließend wurde 3 bzw 9 Stunden extrahiert. Die Peakhöhen der so gewonnenen Extrakte relativ zur Peakhöhe des Standards sind in Tabelle 22 wiedergegeben.

Tabelle 23 : Wiederfindungsraten in Klärschlamm

	Wiederfindungsraten (%)		
	3 Std.	9 Std.	Extraktionszeit
1,4-Dichlorbenzol		20	
1,2-Dichlorbenzol		63	
1,2,3-Trichlorbenzol		51	
1,2,4-Trichlorbenzol		46	
1,3,5-Trichlorbenzol		46	
1,2,3,5 - +			
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol		53	
Pentachlorbenzol		58	
bis(2-Chlorisopropyl)ether		61	
Pentachlornitrobenzol		115	
2-Chlornaphthalin		50	
Clophen A 60		39	
Clophen A 60 *	20	35	

*Die Angaben zu Clophen A 60 in der letzten Zeile ergeben sich durch eine Paralellbestimmung mittels SCDE und dem Verfahren nach 4.1.1. als Quotient der gefundenen Konzentrationen.

Obwohl die angegebenen Wiederfindungraten für eine quantitative Betrachtung eher unbefriedigend sind, wurde die Methode wegen der einfachen Aufarbeitung der Extrakte beibehalten. Diese wurden lediglich auf einer Kieselgelsäule in eine polare und eine unpolare Fraktion aufgetrennt, um die Wahrscheinlichkeit von Koinzidenzen bei der Gaschromato-

graphie zu verringern. Die abgebildeten Chromatogramme zeigen die beiden Fraktionen einer Mischprobe aus DR.

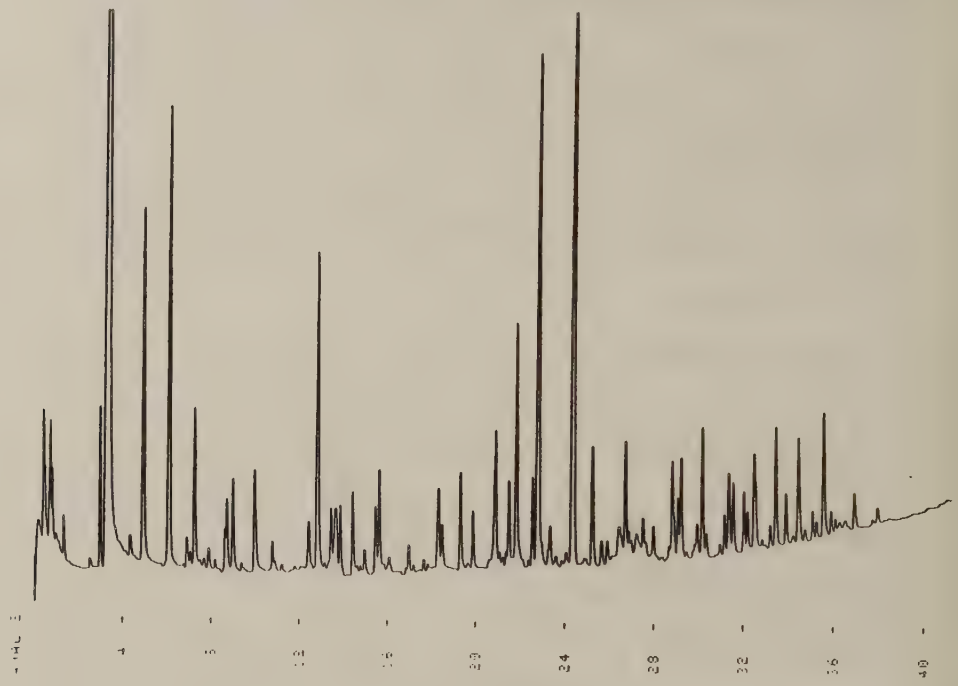


Abb. 25 : DR unpolare Fraktion 1 ul 60°/2 min//5°/min//270°

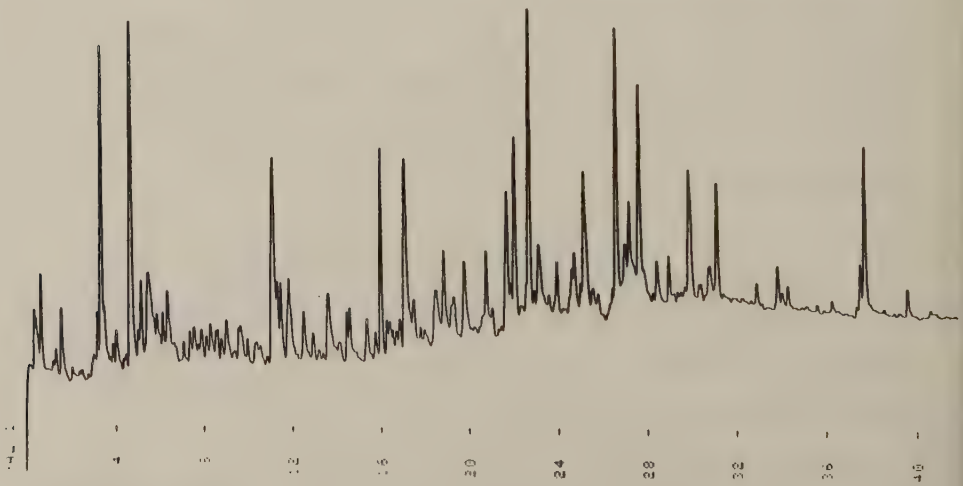


Abb. 25 : DR polare Fraktion 1 ul 60°/2 min//5°/min//270°

4.2. Ergebnisse

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der in den vorangehenden Abschnitten 4.1.1. bis 4.1.3. beschriebenen Untersuchungen dargestellt. Nachdem bei der Bestimmung von Pestiziden und PCB's an ausgewählten Proben der Serien DR und DK so große statistische Schwankungen festzustellen waren, daß ein Vergleich von Rohprodukt und Kompost nicht sinnvoll erschien, wurde für alle folgenden Untersuchungen exemplarisch eine Mischprobe aus DR benutzt. Alle weiteren Angaben beziehen sich auf den Trockensubstanzgehalt dieser Probe.

Tabelle 24 : Chlororganica in der Klärschlammkompostrohmasse

Substanz	Konzentration (ppb)	bestimmt nach
HCB	6	4.1.1.
Lindan	77	4.1.1.
alpha-HCH	1	4.1.1.
alpha-Endosulfan	58	4.1.1.
Metoxychlor	36	4.1.1.
p,p'-DDT	4	4.1.1.
p,p'-DDD	24	4.1.1.
p,p'-DDE	20	4.1.1.
Clophen A-60	850	4.1.1.
3,5-Dichlorphenol	110	4.1.2.
PCP	160	4.1.2.
1,2-Dichlorbenzol	100	4.1.3.
1,3,5-Trichlorbenzol	27	4.1.3.
1,2,4-Trichlorbenzol	22	4.1.3.
Pentachlorbenzol	4	4.1.3.
2-Chlornaphthalin	3180	4.1.3.
Hexachlorbutadien	42	4.1.3.
Pentachlornitrobenzol	5	4.1.3.
2-Chloranilin	5800	4.1.3.

Es muß an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen werden, daß die Identifizierung der angeführten Substanzen nur durch Standardaddition erfolgte. Die wünschenswerte Absicherung durch GC/Massenspektroskopiekopplung gelang bisher nur für Dichlorbenzol, wobei aufgrund des Massen-

spektrums nicht zu entscheiden war, um welches Isomer es sich handelt.

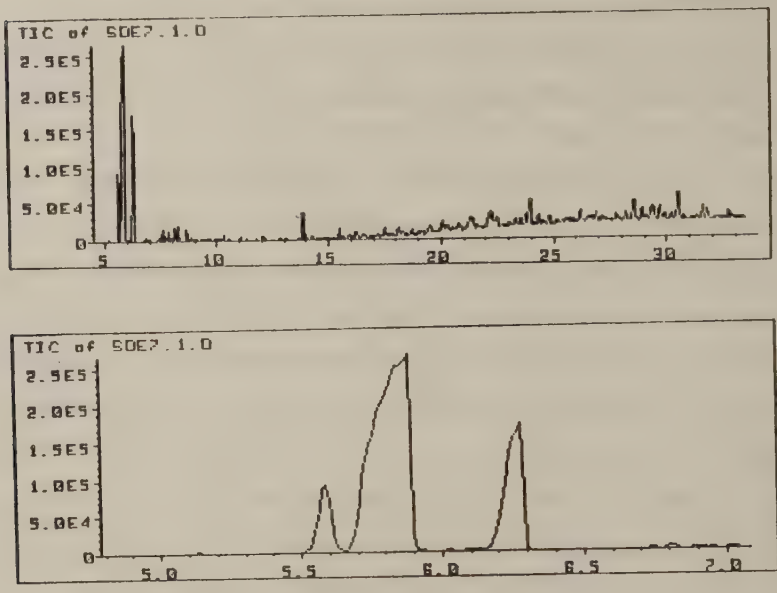
Für die bescheidenen Erfolge bei der Identifizierung weiterer Chlororganica war neben der eingeschränkten Zugänglichkeit der nötigen Geräte hauptsächlich die im Vergleich zu einem ECD-Detektor wesentlich geringere Empfindlichkeit eines Massenspektrometers (im "scan"-Betrieb) verantwortlich. Bei der dadurch erforderlichen Einengung der Probenlösung auf etwa ein Hundertstel des anfänglichen Volumens wird in der Regel die Kapillarsäule des Gaschromatographen durch Probenkomponenten, die im ECD überhaupt nicht in Erscheinung treten, derart überladen, daß ihre Trennleistung sich drastisch verschlechtert und die interessiernden Verbindungen überlagert werden.

Infolgedessen konnten zwar beispielsweise Kresol und verschiedene Fettsäuren und Fettalkohole durch Vergleich mit der Spektrenbibliothek identifiziert werden, aber leider keine Chlororganica.

Das gesagte ist an dem abgebildeten Chromatogramm des Gesamtionenstroms der unpolaren SCDE-Fraktion einer DR-Probe gut erkennbar, das mit einen identischen Temperaturprogramm und einer ähnlichen Säule wie Abbildung 25 erhalten wurde. Besonders im Bereich der spät eluierten Komponenten ist die geringere Intensität und Anzahl der Peaks im Vergleich zu Abbildung 25 augenfällig.

Der darunter abgebildete vergrößerte Ausschnitt aus dem Chromatogramm zeigt die typische, durch Überladung verursachte Deformation der Peakform.

Abb. 26 : GC/MS Gesamtionenstromchromatogramm DR unpolare Fraktion



Die Möglichkeit von Koinzidenzen trotz der hohen Trennleistung der Kapillargaschromatographie mag folgendes Beispiel erhellen : in der polaren Fraktion des SCDE-Extraktes wurde durch Standardaddition Trichloressigsäure identifiziert und es zeigte sich auch mit einem optimierten Temperaturprogramm beim Aufstocken der Probe mit Standard ein vollkommen symmetrischer Peak. Erst durch den erfolglosen Versuch, die Probe zu verestern, wurde das Vorliegen einer Koinzidenz erkannt.

4.3. Diskussion

McIntyre (97) untersuchte britische Klärschlämme auf ihre Gehalte an PCB's, 4,4'-DDE und Dieldrin. Rechnet man die angegebenen Konzentrationen (auf das Frischgewicht bezogen) auf der Basis von 2% Trockensubstanzgehalt um, ergibt für PCB's die gleiche Größenordnung (400 ppb Arochlor 1260) wie in dieser Arbeit, während der DDE-Gehalt (250 ppb) etwa das Zehnfache betrug. Brocco et al. (98) fanden in italienischem Belebtschlamm 70-180 ppb PCB's und 16 ppb Lindan sowie Aldrin, Heptachlorepoxid und Dieldrin. Weber et al. (99) bestimmten in US-amerikanischen Schlämmen PCB-Gehalte zwischen 130 und 1610 ppb, während Hagenmaier und Krauß (100)in fünf Proben aus Baden-Württemberg 700-1080 ppb Clophen A50/A60 fanden. Die in dieser Arbeit angegebenen Konzentrationen für alpha-HCH (1-33 ppb), Lindan (29-110 ppb), HCB (11-46 ppb), alpha-Endosulfan (8-15 ppb), Methoxychlor (0.2-20 ppb), 4,4'-DDT (10-320 ppb), 4,4'-DDD (9-267 ppb) und 4,4'-DDE (18-189 ppb) zeigen den großen Streubereich der Stichproben, doch liegen die eigenen Werte zumindest im selben Intervall.

Chlorphenole in Klärschlamm wurden von Buisson et al. (88) untersucht. Sie fanden 90 ppb 4-Chlor-2-Methylphenol, 220 ppb 4-Chlor-3-Methylphenol, 90 ppb 2,4 Dichlorpenol. PCP konnte nur im Ablauf des Klärwerks detektiert werden. Auch Folke und Lund (101) konnten im Vergleich von Zulauf und Ablauf mehrerer Kläranlagen keinen eindeutig abnehmenden Trend feststellen. Andere Arbeiten (102,103), berichten dagegen für das Belebtschlammverfahren deutliche Frachtabnahmen, die allerdings bisher überwiegend im Sinne eines biologischen Abbaus interpretiert werden. Im Bericht der EPA

(83) über die Untersuchung von 40 amerikanischen Klärwerken, der wohl die bisher umfangreichste Datenbasis zum Thema darstellt, wurde PCP immerhin in 14 % von 438 Proben in Konzentrationen von 10-10500 ug/l Frischschlamm gefunden, entsprechend etwa 0.5-500 ppm bezogen auf die Trockensubstanz, berechnet wie oben. Über 3,5-Dichlorphenol wird in keiner der zitierten Arbeiten berichtet. Da auch über die Verwendung dieser Substanz als solche nichts bekannt ist, handelt es sich wahrscheinlich um ein Abbauprodukt. Erstaunt hat, daß 4-Chlor-3-Methylphenol nicht nachgewiesen wurde, obwohl diese Substanz als Wirkstoff von Desinfektionsmitteln weit verbreitet ist. Möglicherweise ist dies aber auch nur eine Folge des geringen ECD-Response einer derartigen niederchlorierten Verbindung. Standards standen nur von den verschiedenen isomeren Mono-, Di-, Tri- und Tetrachlorphenolen sowie PCP und 4-Chlor-3-Methylphenol zur Verfügung, so daß über andere chlorierte Phenolderivate, von denen einige ebenfalls als Desinfektionsmittel Verwendung finden, nichts ausgesagt werden kann.

In der erwähnten EPA-Studie zählten 1,2 Di- und 1,2,4-Trichlorbenzol in 15 und 13 % aller Analysen zu den häufiger identifizierten Verbindungen wobei die Konzentrationen im Bereich von 0.15-66 ppm bzw 0.1-415 ppm (umgerechnet auf 2% Trockensubstanz) lagen.

2-Chlornaphthalin wurde einmal in einer Konzentration von 80 ppm (TS) bestimmt. Die übrigen Substanzen aus Tabelle 24 mit Ausnahme der schon besprochenen Pestizide und PCB's finden sich nicht in dieser Studie. Sie wurden teilweise in Rheinwasser oder -sedimenten nachgewiesen (104,105). Über 2-Chloranilin in Klärschlamm berichten Demirjian et al. (106),

allerdings bei einem Klärwerk mit überwiegend industriellen Einleitern. 4-Chloranilin kann durch mikrobiellen Abbau aus verschiedenen Herbiziden (z.B. Monuron) enstehen. Es ist denkbar, daß das gefundene Chloranilin ein solches Abbauprodukt darstellt.

1,4 Dichlorbenzol, das inzwischen in Umweltmatrices als ubiquitär gilt (107) ist möglicherweise im untersuchten Schlamm vorhanden. Eine eindeutige Identifizierung und quantitative Angabe war aber wegen einer nicht aufgelösten Peakgruppe bei der entsprechenden Retentionszeit nicht möglich.

Im Hinblick auf weiterführende Untersuchungen soll zum Schluß noch kurz der aus den gefundenen Einzelsubstanzen resultierende EOCl-Wert betrachtet werden. Rechnet man die Konzentrationen in Chlorid um, ergeben sich in der Summe 3.12 ug/g also kaum mehr als 10% des tatsächlichen Wertes von 24 ug/g, wobei 88 % des errechneten Wertes auf nur drei Stoffe zurückgehen.

Die Differenz zwischen Summenparametern für organisch gebundenes Chlor und bekannten Einzelsubstanzgehalten fiel bereits Malle (108) bei der Diskussion von Schadstoffen im Rhein auf. Die von diesem Autor angebotene Erklärung des Sachverhalts durch hochmolekulare chlorierte Verbindungen, wie Humin- oder Ligninsulfonsäuren, erscheint allerdings aufgrund neuerer Ergebnisse zweifelhaft. Fuchs (109) untersuchte die Molekulargewichtsverteilung von Wasserinhaltsstoffen mit Ausschlußchromatographie und fand dabei die größten Anteile des AOX-Wertes in der niedermolekularen Eluatfraktion. Auch die mutagene Aktivität (Ames-Test) von Produkten der Trinkwasserchlorung war in der niedermolekularen Fraktion am höchsten (110).

4.4. Zusammenfassung und Ausblick

Es gelang 10 % (bezogen auf den Chlorgehalt) der durch den EOCl-Parameter erfaßten Chlororganika als Einzelsubstanzen nachzuweisen.

Die endgültige Absicherung der Ergebnisse ist aufgrund des im vorigen Kapitel gesagten wohl nur mit Massenfragmentographie möglich.

Will man zur Aufklärung weiterer Stoffe nicht dem in dieser Arbeit eingeschlagenen, sehr mühsamen Weg folgen, Chromatogramme mit Standardsubstanzen zu vergleichen, bietet eine neuere Ionisierungsmethode für die Massenspektroskopie möglicherweise bessere Aussichten. Durch NCI (negative chemische Ionisierung) und API (atmospheric pressure ionisation) können relativ selektiv Moleküle mit elektronegativen Elementen erfaßt werden. Zudem sind die gebildeten Ionen bedeutend energieärmer als durch Elektronenstoß gebildete, so daß häufiger Molekülionen oder zumindest weniger Fragmentierungen auftreten, wodurch sich die Interpretation der Massenspektren vereinfacht (vgl. z.B. 111-112).

Angesichts der Tatsache, daß die bisher identifizierten Substanzen überwiegend in der unpolaren Fraktion auftreten, und andererseits metabolisierte Stoffe in der Regel polare Gruppen enthalten, sollte sich die Suche nach unbekannten Stoffen künftig verstärkt der polaren Fraktion zuwenden. Dazu ist, wie aus den Chromatogramm auf Seite 90 ersichtlich, wohl eine weitergehende Vortrennung dieser Fraktion nötig.

5. Experimenteller Teil

Grundsätzlich wurden zur Untersuchung luftgetrocknete und > 0.1 mm gemahlene Proben verwandt. Alle anorganischen Chemikalien waren von p.A. Qualität, organische Lösungsmittel vom Reinheitsgrad "zur Rückstandsanalyse" oder p.A..

5.1. Modellrotte

Versuch 1: Die Proben der Serie DR wurden geteilt, eine Hälfte getrocknet, der Rest in die übereinandergestapelten Siebe einer Siebmaschine gefüllt. Die Siebe sind gegeneinander mit O-Ringen gedichtet und oben und unten mit Deckeln abgeschlossen, in denen die Zuluft- und Abluftleitungen angebracht sind. Die Belüftung erfolgte kontinuierlich von unten mit Preßluft (ca 20 ml/min), zur Kontrolle ist in der Abluftleitung eine Waschflasche angebracht. Der Behälter wurde mit 20 mm Styropor isoliert.

Versuch 2 und 3: Rohe Klärschlamm/Sägemehl/Kompost-Mischung wurde in zwei zylindrischen Kunstoffgefäßen mit Siebboden wie oben belüftet. Beide Gefäße standen in einer Box aus 50 mm Styroporplatten. In den Versuchen 1 bis 3 betrug das Zellvolumen je etwa 5 l.

Versuch 4: Für dieses Experiment diente eine umgebaute 200 l Kunststoffmülltonne als Behälter. Sie wurde mit einem Siebboden und einem Luftanschluß versehen. Belüftet wurde hier mit einem intervallschaltergesteuertem Magnetventil, das den Preßluftstrom in fünf-Minuten-Abständen für je 20 Sekunden freigab.

5.2. Sequentielle Extraktion der Metalle

Es wurden je 2 g Probe in lose mit Glasstopfen verschlossenen 50 ml Zentrifugenläsern auf dem Wasserbad gerührt und anschließend zentrifugiert. Der filtrierte Überstand wurde für die AAS-Messung benutzt, die verschleppte Extraktionslösung wird durch Rückwiegen bestimmt .

1. Extraktionsschritt

Die Probe wird mit 25 ml eines 1 M Ammonacetat-Essigsäurepuffers (pH 5) 5 Stunden bei Raumtemperatur extrahiert. Die abgetrennte Lösung wird mit 3 ml konz. Salpetersäure angesäuert, um Adsorptionsverlusten vorzubeugen.

2. Extraktionsschritt

Der Rückstand des ersten Schritts wird 50 ml einer 0.1 M Hydroxylammoniumhydrochlorid-Lösung in 25% Esssigsäure 5 Stunden in der Siedehitze extrahiert.

3. Extraktionsschritt

Dem Sediment der zweiten Extraktion werden 5 ml 0.02 N Salpetersäure und 10 ml 30 % Wasserstoffperoxid zugesetzt. Nach 2 Stunden bei 85 Grad setzt man nochmals 5 ml Wasserstoffperoxid zu, und rührt weitere 3 Stunden bei dieser Temperatur. Um Rückabsorption gelöster Metallionen an der oxidierten Matrix zu verhindern, werden nach Erkalten 10 ml dest. Wasser und 10 ml 3.2 M Ammonacetat in 20 % Salpetersäure zugefügt und eine halbe Stunde gerührt .

4. Extraktionsschritt

Die Residualfraktion erhält man durch Aufschluß mit 40 ml

konz. Salpetersäure. Die Zentrifugengläser bleiben bei diesem Schritt offen und es wird auf dem siedenden Wasserbad auf etwa 5 ml eingedampft, was 4 - 6 Stunden beansprucht. Anschließend wird mit 20 ml Wasser verdünnt, filtriert, mit verd. Salpetersäure nachgespült und auf 50 ml aufgefüllt.

Für der Gesamtgehalt werden 2 g Probe im Rundkolben mit 40 ml konz. Salpetersäure 4 Stunden am Rückfluß gekocht, anschließend entnimmt man ein Aliquot für die Quecksilberbestimmung, dampft den Rest auf ca. 5 ml ein und verfährt weiter, wie bei der Residualfraktion.

Die Metallbestimmung durch AAS erfolgt für Quecksilber nach der Kaltdampfmethode mit Natriumborhydrid (1,5 % in Wasser) als Reduktionsmittel, die übrigen Metalle wurden in der Luft-Acetylenflamme gemessen.

5.3. Glühverlust

Die lufttrockenen Proben werden in Porzellantiegel eingewogen und über Nacht im Trockenschrank bei 105 Grad vom Restwasser befreit. Nach Erkalten im Exsikkator wird die Trockensubstanz ermittelt und anschließend im elektrischen Ofen, durch den ein schwacher Luftstrom geleitet wird, bei 775 Grad 5 Stunden geglüht. Durch erneute Wägung der im Exsikkator erkalteten Tiegel erhält man den Glührückstand.

5.4. EOCl

2 g Probe werden, in vorextrahiertes Filterpapier gewickelt, in einem Heißdampf-Soxhletextraktor mit 100 ml Diisopropyläther extrahiert, der zusammen mit 1.1 g 45 % Natriumsuspen-

sion im Rundkolben vorgelegt wird. Nach drei Stunden läßt man erkalten, gibt 25 ml 3 % Schwefelsäure zu und rührt bis zwei klare Phasen entstehen. Die wässrige Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt und mit 2 ml 30 % Wasserstoffperoxid versetzt.

Das Lösungsmittel wird über Nacht mit Natriumstückchen vorgetrocknet, dann mit Natriumsuspension 3 Stunden am Rückfluß gekocht und durch eine 1.5 m Füllkörperkolonne abdestilliert.

Zur Titration diente ein 100 ml Glasgefäß mit Rührer, in das eine Silber-Silberchlorid-Einstabmeßkette, eine Platindrahtelektrode als Erdung, und der Auslauf der Motorbürette eintauchen. Letztere ist mit dem Papiervorschub des Schreibers, der die Potentialkurve aufzeichnet, durch eine Kardanwelle gekoppelt. Der Meßbereich des Potentiometers war auf 0-250 mV eingestellt, titriert wurde mit 0.005 n Silbernitrat-Lösung.

Zur quantitativen Auswertung der Potentialkurven wurde die Tangentenmethode benutzt.

5.5. Dialyse

Dialysiert wurden je 2 g Probe als wässrige Aufschlämmung in einem Zelluloseschlauch. Aus einem Rundkolben abdestillierendes Wasser kondensiert in einem Kühler und fließt in das gerührte Dialysegefäß, das seinerseits durch einen Überlauf mit dem Rundkolben verbunden ist. Nach 48 Stunden war die Chloridabtrennung vollständig.

5.6. Chromschwefelsäureaufschluß

Die Versuche wurden in einem trockenen Dreihalskolben ausgeführt, dessen Schliffe mit konz. Schwefelsäure gedichtet sind. In den Kolben führt ein Gaseinleitungsrohr, durch das über Aktivkohle, Kieselgel und Calciumchlorid gereinigte Preßluft eingeleitet werden kann. Auf den zweiten Schliff ist einen Ableitung aufgesetzt, die mit den Absorbern (3 Blasenzähler in Reihe) verbunden ist. Diese sind mit 25 ml einer Mischung aus 25 ml 0.05 N Natronlauge und 3 ml 30 % Wasserstoffperoxid gefüllt. 1 g Probe und 10 g Natriumbichromat werden in den Kolben geschüttet, darauf 50 ml konz. Schwefelsäure. Man schließt die Apparatur rasch mit einem Glasstopfen und erwärmt langsam mit einer Heizhaube. Nach etwa einer Minute tritt eine heftige Gasentwicklung ein. Wenn sie abklingt wird ein schwacher Luftstrom durch die Flüssigkeit geleitet und erhitzt bis die Chromatfärbung verschwunden ist. Die Absorberlösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und titriert.

5.7. Pestizide und PCB's

Da das Aufarbeitungsschema schon auf S. 79 abgebildet und das gesamte Verfahren von Brunner (84) ausführlich beschrieben ist, wurde das folgende kurz gehalten.

2 g Probe werden mit 100 ml Hexan/Aceton (1:1) soxlethextrahiert. Nach vorsichtigem Einengen unter vermindertem Druck auf ca. 3 ml trägt man das Konzentrat auf eine mit desaktiviertem (10. Gew. % Wasser), saurem Aluminiumoxid gefüllte Säule auf, eluiert mit 85 ml Hexan/Aceton (96:4) und engt erneut ein. Nun trennt man die Lipide mittels Gelpermeation auf Bio-Beeds SX3 mit Cyclohexan/Essigester

(1:1) ab, engt auf ca 2 ml ein, gibt 20 ml Hexan zu und konzentriert auf 3 ml. Wenn im Konzentrat kein Essigestergeruch mehr wahrnehmbar ist, kann es für die Auftrennung von PCB's und Pestiziden auf Kieselgel verwendet werden. Die Fraktionen dieses Trennschrittes werden konzentriert und mit Hexan auf ein definiertes Volumen gebracht. In der Pestizidfraktion muß vor der GC-Analyse noch Schwefel entfernt werden. Dies geschieht durch fünfminütiges Schütteln mit Quecksilber. Das gebildete Sulfid filtriert man durch eine Minisäule mit feinem Natriumsulfat ab.

5.8. Phenole

4 g Probe werden mit 100 ml Diisopropylether 4 Stunden in einem Soxhletextraktor behandelt. Der rohe Extrakt wird im Scheidetrichter 3 mal mit 10 ml 1 M Natriumkarbonat ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Phasen überschichtet man mit 5 ml Hexan, gibt 4 ml Acetanhydrid zu und schüttelt die Phenolacetate aus. Die organische Phase wird über eine kleine Natriumsulfatsäule getrocknet, und über Natriumsulfat aufbewahrt.
Das für die Karbonatlösung verwendete Leitungswasser wurde fünf mal mit Methylenchlorid extrahiert.

5.9. SCDE

Die auf Seite 86 abgebildete Apparatur wird mit 200 ml Leitungswasser und 50 ml Hexan gefüllt und das Wasser 3 Stunden vorextrahiert. Darauf gibt man 5 g Probe ins Wasser, und extrahiert mit frischem Hexan 9 Stunden. Das Hexan wird mit Kuderna-Danisch Konzentrator und Snyder-Column unter vermindertem Druck mit Vakuumkonstanthalter auf etwa 4 ml

eingeengt. Das Konzentrat wird auf eine Kieselgeläule gegeben und mit 3 ml Hexan pro Minute eluiert. 45 ml, entsprechend Vorlauf und PCB-Fraktion der Auftrennung in 5.7., werden als unpolare Fraktion gesammelt. Anschließend gibt man durch die Probenschleife 10 ml Aceton auf die Säule und spült mit 90 ml Hexan. Diese 100 ml Lösungsmittel werden als polare Fraktion bezeichnet. Beide Fraktionen werden auf 5 ml eingeengt wie oben. Die Kieselgelsäule kann nach Äquilibrieren mit 300 ml Hexan wiederverwendet werden.

5.10. Veresterung von Trichloressigsäure

Die polare Fraktion eines SDCE-Extraktes (5ml) wurde in einem Mikrorückflußgefäß mit angesetztem Luftkühler (vgl. 113 S. 93) auf 250 ul eingedunstet. 10 ul dieses Konzentrats oder eines Standards werden in einem gleichartigen Gefäß mit 1 ml Methanol und 3 Tropfen konzentrierter Salzsäure bei 70 Grad eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nun überführt man das Reaktionsgemisch mit einer Pasteurpipette in ein 5 ml Probengläschen, fügt 1.5 ml Wasser und 2 ml Hexan zu und schüttelt die Ester aus. Nach der Phasentrennung wird das Wasser/Methanol-Gemisch abpipettiert, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und zur Gaschromatographie benutzt.

5.11. Gaschromatographie

Als Trägergas wurde Wasserstoff bei einem Säulenvordruck von 1 bar verwendet.

Innere Standards : In der Regel diente nur Tribrombenzol als interner Standard. Bei den Pestiziden wurde zusätzlich Mirex verwandt.

Trennsäulen : 30 m, 0.25 mm Innendurchmesser, 0.25 um
(Quarz) Schichtdicke

60 m, 0.32 mm Innendurchmesser, 0.25 um
Schichtdichtdicke
belegt mit quervernetztem SPB-5 (Dimethylsilicon
mit 5% Methyl-Phenylsilicon)

Temperaturprogramme :

Pestizide und PCB's :

60° /3 Min//20° /Min//150° //2° /min//260° /10 Min

Phenole :

60° /3 Min//20° /Min//90° //5°/Min//260° /10 Min

Flüchtige:

60° /2 Min//20° /Min//90° /10 Min//20° /Min/260° /10 Min

Literatur

1. Gay, G. ; K.F.Henke ; G.Rettenberger ; O.Tabasaran ;
Standsicherheit von Deponien für Hausmüll und Klärschlamm ;
Stuttgarter Berichte zur Abfallwirtschaft Band 14 ;
Bielefeld 1981
2. Mach, R.;
Anlagen und Systeme zur Kompostierung von Abwasserschlämmen in der BRD sowie Tendenzen ;
Müll und Abfall, 10 , 1-8 (1978)
3. Häni, H. ; S.Gupta ;
Total and biorelevant heavy metal contents and their usefullness in establishing limiting values in soils ;
In : R. Davis ; G. Hucker ; P. L. Hermite ; (Eds.);
Environmental effkts of organic and inorganic contaminants in sewage sludge.
Com. Eur. Communities, (Rep.) EUR 1983, Eur 8022, S. 121-129

3a. Scheffer, F. ; P. Schachtschabel ;
Lehrbuch der Bodenkunde ;
Stuttgart (1982)

4. Pickering, W. F. ;
Selective chemical extraction of soil components and bound metal species ;
CRC Critical Reviews in analytical Chemistry,
Nov. 1981, 233-266
5. Förstner, U. ;
Bindungformen von Schwermetallen in Sedimenten und Schlämmen ;
Fresenius Z. Anal. Chem. , 316, 604-611 (1983)
6. Gadde, R. R. ; H. A. Laitinen ;
Studies on heavy metal adsorption on hydrous Iron and Manganese oxides ;
Anal. Chem. , 46(13) , 2022-2026 (1974)

6a. Gerth, J. ; A. Brümmer ;
Adsorption und Festlegung von Ni, Zn und Cd an Goethit ;
Fresenius Z. Anal. Chem. , 316 , 616-620 (1983)

7. Lion, L.W. ; R.S. Altmann ; J.O. Leckie ;
Trace metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter : evaluation of contribution of Fe/Mn oxide and organic surface coatings ;
Env. Sci. & Technol. , 16(10) , 660-666 (1982)
8. Snyder , L. R. ;
Principles of adsorption chromatography ;
New York (1968)
9. Weber , J. ;
Trace metals in agriculture ;
in : N. W. Lepp ;
Effects of heavy metal pollution on plants Vol. 2 ;
London (1981)
10. Gould , M. S. ; E. J. Genetelli ;
Heavy metal complexation behavior in anaerobically digested sludge ;
Water Res. , 12 , 505-12 (1978)
11. Esser , J. ; N. E. Bassam ;
Mobility of Cd under aerobic soil conditions ;
Environ. Pollut. (Ser. A) , 26(1) , 15-31 (1981)
12. Challander , J. J. ; J. P. Bradford ;
Precipitation , chelation and availability of metals as nutrients in anaerobic digestion ;
Biotechnology and Bioengineering , 25 , 1947-1972 (1983)

13. Olumo , M . O. ; et al. ;
Soil. Sci. Soc. Am. Proc. ; 37 , 220 f. (1973);
zit. nach 3a. S.54
14. Kerndorf , H. ; M. Schnitzer ;
Komplexation behavior of humic acids ;
Geochimica et Cosmochimica Acta , 44 , 1701 f. (1980)
15. Holtzclaw , K. M. ; D. A. Keech ; A. L . Page ; G. Sposito ;
J. T. Ganje ;
Trace metal distribution among the Humic acid , the Fulvic acid and precipitable fractions ;
J. Environ. Qual. , 7(1) , 124-127 (1978)
15b. Choudry , G. G. ;
Interactions of humic substances with environmental chemicals ;
in : O. Hutzinger
Handbook of environmental chemistry Vol. 2 Part A ;
102-128 , Berlin (1982)
16. Tiller , K. G. ;
Silicic acid and the reaction of Zink with clays ;
Nature , 214 , 852 (1967)
17. Oakley , J. M. ; C. E. Delphey ;
Kinetics of trace metal partitioning in a model anoxic marine sediment ;
Water Res. , 14 , 1067-1072 (1980)
18. Guy , R. D. ; C. C. Chakrabarty ;
Abstr. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment ;
D 29 , Toronto (1975)
zit. nach 43
19. Sauerbeck , D. R. ;E. Rietz ;
Soil chemical evaluation of different extractants for heavy metals in soils ;
in : R. Davis ; G. Hucker ; P. L. Hermite ;
Environmental effects of organic and inorganic contaminants in sewage sludge ;
Com. Eur. Communities , (Rep.) EUR 1983 , Eur 8022 , 147-170
20. Tyler , L. D. ; M. B. McBride ;
Mobility and extractability of Cd , Cu , Ni , Zn in organic and mineral soil columns ;
Soil Sci. , 134(3) ,198-205 (1983)
21. Lagerwerf , J. V. ; G. T. Biersdorf ; D. L. Brower ;
Retention of metals in sewage sludge I. ;
J. Environ. Qual. , 5(1) , 19-23 (1976)
22. Sing , B. ; G. S. Sekhon ;
Leaching of Zn , Pb , Cd in columns of calcareous soils ;
Z. Pflanzenern. Bodenkunde , 146(4) ,531-538 (1983)
23. Salomons , W. ; U. Förstner ;
Trace metal analysis on polluted sediments ;
Env. Technol. Letters , 1 , 506-16 1980)
24. Herms , U. ; G. Bruemmer ;
Einfluß der Bodenreaktion auf Löslichkeit und tolerierbare Gehalte von Ni , Cu , Zn , Cd , und Pb in Böden und Müllkomposten ;
Landwirtsch. Forsch. , 33(4) , 408-423 (1983)
25. Haq , A. U. ; T. E. Bates ; Y. K. Soon ;
comparison of extractants for plantavailable Zn , Cd , Ni and Cu in contaminated soils ;
Soil Sci. Soc. Am. J. ,44(4) , 772-777 (1980)

26. Lee , C. R. ; B. L. Folsom ; D. J. Bates ;
Prediction of plant uptake of toxic metals using a modified DTPA soil extraction ;
Sci. Total Environ. , 28 ,191-202 (1983)
27. Hoffmann , G. ;
Beziehungen zwischen kritischen Gehalten toxischer Substanzen in Böden , Futter- und Nahrungspfanzen ;
Landwirtsch. Forsch. Sonderh. ;39 ,130-153 (1982)
28. Croessmann , G. ; D. Seifert ;
Transport von Schwermetallen im System Boden-Pflanze ;
Ber. Wassergütewirtsch. Gesundheitsingenieurwesen Tech. Univ. München , 38 , 205-222 (1982)
29. Berrow , M. L. ; J. C. Burridge ;
Aufnahme , Verteilung und Wirkung bei Pflanzen ;
in : E. Merian (Hrsg.) ;
Metalle in der Umwelt ;
Weinheim (1984)
30. Lake , D. L. ; D. W. W. Kirk ; J. N. Lester ;
Fractionation , characterisation and specitation of heavy metals in sewage sludge and sludge amended soils ;
J. Env. Qual. , 13 , 175-183 (1984)
31. Anderson , A. ; K. D. Nilson ;
Influence on levels of heavy metals in soil and plant from sewage sludge used as fertilizer ;
Swed. J. agric. Res. ,6 , 151-159 (1976)
32. Chang , A. C. ; et al. ;
Accumulation of Cadmium and Zink in Barley grown on sludge treated soils , a long term field study ;
J. Environ. Qual. , 12(3) , 391-397 (1983)
34. Presley , B. J. ; Y. Kolodny ; A. Nissenbaum ; J. R. Kaplan ;
Early diagenesis in a reducing fjord ;
Geochimica et Cosmochimica Acta , 36 , 1073-1090 (1972)
35. Tessier , A. ;
Sequential extraction Procedure for the specitation of particulate trace metals ;
Anal. Chem. , 51(7) , 844-851 (1979)
36. Emmerich , W. E. ; A. L. Page ; L. J. Lund ; A. C. Chang ;
Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge treated soils ;
J. Environ. Qual. , 11(2) ,179-181 (1981)
37. Stover , R. C. ; L. E. Sommers ; D. J. Silviera ;
Evaluation of metals in wastewater sludge ;
J. Water Pollut. Control Fed. , 48 ,2165-2175 (1976)
38. McLaren , R. G. ; D. V. Crawford ;
Studies on soil Copper I.
J. Soil Sci. , 24(2) , 172-181 (1973)
39. Schalscha , E. B. ; M. Morales ; J. Vegara ; A. C. Chang ;
Chemical fractionation of heavy metals in wastewater affected soils ;
J. Water Pollut. Control Fed. , 54(2) , 175-180 (1982)
40. Sposito , G. ; L. J. Lund ; A. C. Chang ;
Trace metal chemistry in arid zone field soils amended with sewage sludge ;
Soil. Sci. Soc. Am. J. , 46 , 260-264 (1982)
41. Soon , Y. K. ; T. E. Bates ;
Chemical pool of Cd , Zn and Ni in polluted soils and some preliminary indications of their availability to plants ;
J. Soil Sci. , 33 ,477-488 (1982)

42. Silviera , D. J. ; L. E. Sommers ;
Extractability of Zn , Cu , Cd and Pb in soils incubated with sewage sludge ;
J. Env. Qual. , 6(1) , 47-51 (1977)
43. Förstner , U. ;
Umweltchemische Analyse und Bewertung von metallkontaminierten Schlämmen ;
Chem. Zeitung , 105(6) , 165-174 (1981)
44. Förstner , U. ; V. Rath ; J. Schoer ; G. Müller ;
Chemische Extraktionsversuche an metallkontaminierten Sedimenten aus dem Neckar und dessen Zuflüssen ;
Chem. Zeitung , 105(6) , 175-179 (1981)
45. Bruland , K. W. ; K. Bertini ; M. Koide ; E. D. Goldberg ;
History of metal pollution in southern California coastal zone ;
Env. Sci. & Technol. , 8(5) , 425-32 (1981)
46. Förstner , U. ; W. Calamo ; K. Conrad ; B. Jaksch ;
C. Schimkus ;
Chemical specitation of solid waste ;
Int. conference on heavy metals in the environment 3rd ;
698-704 (1981)
47. Harrison , R. M. ; D. P. H. Laxen ; S. J. Wilson ;
Chemical association of Pb , Cu , Zn and Cd in street dust's and roadside soils ;
Env. Sci. & Technol. ,15(11) , 1378-1383 (1981)
48. Gupta , S. K. ; K. Y. Chen ;
Environ. Letters , 10 , 129-158 (1975)
49. Hoffmann , U. ; W. Rüdorf ;
Anorganische Chemie ;
Braunschweig 1969
50. Cottenie , A. ; L. Kiekens ;
Beweglichkeit von Schwermetallen in mit Schlamm angereicherten Böden ;
Korrespondenz Abwasser , 28 , 206-210 (1981)
51. Frimmel , F. H. ; J. Geywitz ;
Zur koordinativen Bindung von Metallionen an Gewässerhuminstoffe ;
Fresenius Z. Anal. Chem. , 316 , 582-588 (1983)
52. Schwedt , G. ;K. Wedephol ; D. Zöltzer ;
Trenn- und Bestimmungsmethoden für Metallbindungsformen in Bodenlösungen ;
Fresenius Z. Anal. Chem. , 316 , 390-396 (1983)
53. Gerritse , R. G. ; W.Salomons ;
The chromatographic behavior of heavy metal species on Sephadex columns ;
Environ. Technol. Letters ; 4(11) ,463-468 (1983)
54. Sachs , L. ;
Angewandte Statistik ;
Berlin 1984
55. Bidlingmaier , W. ;
Faktoren zur Steuerung der gemeinsamen Kompostierung von Abwasserschlamm mit organischen Strukturmitteln ;
Stuttgarter Berichte zur Abfallwirtschaft Bd. 12 ,
Bielefeld (1980)
56. Kumpf , W. ; K. Maas ; H. Straub ;
Müll und Abfallbeseitigung Bd. 4 ;
Berlin (1964)
57. Riffaldi , R. ; F. Sartori ;
Humic substances in sewage sludges ;
Environ. Pollut. (Ser. B) , 3(2) , 139-146 (1982)

58. Welz , B. ;
Atomabsorptionspektroskopie ;
Weinheim (1982)
59. Sposito , G. ; C. S. Levesque ; J. P. Leclaire ;
A. C. Chang ;
Trace metal chemistry in arid zone field soils amended with sewage sludge III. : effect of time ;
Soil Sci. Soc. Am. J. , 47 ;898-902 (1983)
60. Bloomfield , C. ; G. Pruden ;
Effekt of aerobic and anaerobic incubation on the extractabilities of heavy metalls in digested sewage sludge.
Environ. Pollut. , 8 , 217-232 (1975)
61. Bloomfield , C. ; S. P. McGrath ;
Comparison of extractabilities of Zn , Ni , Cu and Cr from sewage sludges before and after anaerobic digestion ;
Environ. Pollut. (Ser. B) , 3 , 193-198 (1982)
62. Müller, W.; H.Rohleder;
Modellstudie zur Abfallbeseitigung:
Verhalten repräsentativer Xenobiotischer Substanzen bei der Müllkompostierung;
GSF-Bericht Ö 104 (1974)
63. Jeckel, M.R.; P.V.Roberts;
Total organic Halogen as a parameter for the characterisation of reclaimed water;
Environm. Sci. & Technol., 14, 970-975 (1980)
64. Kühn, W.; H.Sontheimer;
Einige Untersuchungen zur Bestimmung von organischen Chlorverbindungen auf Aktivkohlen;
Vom Wasser, 41, 65-80 (1973)
65. Kühn, W.; H.Sontheimer;
Zur Erfassung organischer Chlorverbindungen mit der temperaturprogrammierten Pyrohydrolyse;
Vom Wasser, 43, 327-341
66. Glaze, W.H.; et al.
Total organic Halogen as water quality parameter, Adsortion/microcoulometric method;
Environm. Sci. & Technol., 11, 685-690 (1977)
67. Lahl, U.; B.Stachel, W.Schroer, B.Zeschmar;
Optimierung einer Meßmethode zur Summenbestimmung ordanischer Halogenverbindungen in Wasserproben für den routinemäßigen Einsatz;
Forschungsbericht 102 04 101 des BMI, Bremen 1984
68. Fritschi, U.; G.Fritschi; H.Kußmaul;
Mikrocoulometrische Summenbestimmung von schwer- und leichtflüchtigen Organochlorverbindungen in Wasser;
Z. Wasser Abwasser Forsch., 11, 165-170 (1978)
69. Koppe, P.; J.Rautenberg;
Bestimmung der lipophilen Chlorverbindungen in Wasser mittels reduzierender Verseifung;
Waser Luft Betrieb, 14, 419-420 (1970)
70. Jäger, W.; H.Hagenmaier;
Einfache Bestimmung von Organochlorverbindungen als Summenparameter (EOCl) in Abwasser;
Z. Wasser Abwasser Forsch., 13 66.69 (1980)
71. Kußmaul, H.; M.Hegazi;
Bestimmung von Organofluorverbindungen in Wasser;
Vom Wasser, 48, 143-154 (1977)
72. Wegman, R.R.C.; P.A.Greve;
Mikrocoulometric detektion of extractable organic Halogen in surface waters;
The Sci. total Env., 7, 235-245 (1977)

73. Ehrenberger, F.; H.Gorbach;
Methoden der organischen Elementar- und Spurenanalyse;
Weinheim 1973
74. Stevens, A.A.; R.C.Dressman; K.S.Sorrel; H.J.Brass;
Organic Halogen measurements : current uses and future prospects;
J. Am. Waterw. Assoc., 74, 146-154 (1985)
75. Braunstein, L.; K.Hochmüller; K.Spengler;
Mikrocoulometrische Analyse von Chlororganica in Rheinwasser;
Vom Wasser, 53, 27-51 (1979)
76. Brown, A.W.A.;
Ecology of Pesticides;
New York 1978
77. Sontheimer, H.; M.Schnitzler;
Eine Methode zur Bestimmung von organisch gebundenem Schwefel (DOS);
Vom Wasser, 59, 159-167 (1982)
78. Lohr, L.J.; et al.;
Mikrodetermination of Chlorine and Bromine in organic compounds;
Anal. Chem., 25, 1115-1117 (1953)
79. Wallnöfer, P.; G.Engelhardt; W.Ziegler;
Gebundene Rückstände chemischer Pflanzenbehandlungsmittel in Boden und Pflanze;
Gesunde Pfl., 32, 112-118 (1980)
80. Patterson, J.W.; P.S.Kodukala;
Biodergradation of hazardous organic pollutants;
Chem. Eng. Prog., 77, 48-55 (1981)
81. Petrasek, A.C.; et al.;
Fate of toxic organic compounds in wastewater treatment plants;
J. Water Pollut. Contr. Fed., 55, 1286-1296 (1983)
82. Matter-Müller, C.A.;
Sorptions- und Stoffaustauschprozesse refraktärer organischer Leitsubstanzen in einer Belebtschlammanlage;
Dissertation Nr. 6403, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich 1979
83. Jordan, E.C.;
Fate of priority toxic pollutants in publicly owned treatment works;
US Env. Protect. Agency,
Bericht : EPA 444/1-82/302 (1982)
84. Brunner, H.;
Ein neues Verfahren zur Aufarbeitung pesticid- und PCB-haltiger Umweltproben;
Diplomarbeit, Tübingen 1983
85. Law, L.M.; D.F.Goerlitz;
Selected chlorinated hydrocarbons in bottom material from streams tributary to San Francisko bay;
Pestic. Monitor. J., 8, 33-36 (1974)
86. Lopes-Avila, V.; et al.;
Development of methods for the analysis of extractable organic priority pollutants in municipial and industrial wastewater sludge;
in Keith, L.H.;
Advances in the identification and analysis of organic pollutants in water;
Vol. 2, 793-828, Ann Arbor 1981

87. Lindström, K.; J.Nordin;
Gaschromatography Mass Spectrometrie of Chlorophenols in spent bleach liquors;
J. Chromatogr., 128, 13-26 (1976)
88. Buisson, R.S.K.; P.W.W.Kirk; J.W.Lester;
Determination of chlorinated Phenols in water, wastewater and wastewatersludge;
J. Chromatogr. Sci., 22, 339-342 (1984)
89. Wegman, R.R.C.; H.H.van den Broek;
Chlorophenols in River Sediment of the Netherlands;
Water Res., 17, 227-230 (1983)
90. Bock, R.;
Methoden der analytischen Chemie, Bd. 1;
Weinheim 1974
91. Godefroot, M.; et al.;
A new method for thr quantitative analysis of organochlorine pesticides and PCB's;
j. High Resolut. Chromatogr.; 5, 75-79 (1982)
92. Veith, G.O.; L.M.Kiwus;
An exhaustive steamdestillation and solvent extraction unit for pesticides and industrial chemicals;
Bull. Env. Contam. & Toxicol., 17, 631-636 (1977)
92a. Santa Maria, I.; J.D.Carmi; M.Valdivia;
Recovery studies organochlorine pesticides in fruits and vegetables;
Bull. Env. Contam. & Toxicol., 36, 41-46 (1986)
93. Schulz, T.H.; et al.;
Isolation of volatile compounds from a modell system;
J. Agric. Food Chem., 25, 446-449 (1977)
94. Rijks, R.; J.Curvers; T.Noij; C.Cramers;
Possibilities and limitation of steamdistillation-extraction as a preconcentration technique for trace analysis of organics by capillary gaschromatography;
J. Chromatogr., 279, 395-407 (1983)
95. Peters, T.L.;
Comparison of continuos extractors for the extraction and koncentration of trace organics fromm water;
Anal. Chem., 54, 1913-1914 (1982)
96. Cooke, M.; G.Nickless; A.Povey; D.J.Roberts;
Polichlorinated Biphenyls, polychlorinated Naphtalenes and polynuclear Aromatics in Severn estuary (UK) sediments;
The Sci. total Env., 13, 17-26 (1978)
97. McIntyre, A.E.; J.N.Lester;
PCB and organic chlorinated insecticides concentrations in forty sewage sludges in England;
Env. Pollut. (Ser. B), 3, 225-230 (1982)
98. Brocco, D.; et al.;
Evaluation of organochlorine compounds in biological sludges;
Ann. Chim. (Rom), 74, 573-578 (1984)
99. Weber, M.D.; H.D.Monteith; D.G.M.Corneau;
Assesment of heavy mealls and PCB's at sludge application sites;
J. Water Pollut. Contr. Fed.,55, 187-95 (1983)
100. Hagenmaier, H.; P.Krauss;
Belastung von Sedimenten des Neckars und seiner Nebenflüsse, sowie ausgewählter Klärschlämme mit Organohalogen-verbindungen;
Forschungsbericht für das Ministerium für Ernährung, Umwelt und Forsten Baden-Würtemberg, Tübingen 1982

101. Folke, J.; U.Lund;
Occurence of low and high chlorinated phenols in sewage before and after biological treatment;
J.Chromatogr., 279, 189-198 (1983)
102. Giger, W.; C.Schäfer;
Determination of phenolic water pollutants by capillary gaschromatography;
in Keith, L.H.; Advances in the identification and analysis of organic pollutants in water; Vol. 1, 141-154;
Ann Arbor 1981
103. GDCh Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA);
Pentachlorphenol BUA-Stoffbericht 3;
Weinheim 1986
104. Alberti, J.;
Organische Schadstoffe in Gewässersedimenten;
Vom Wasser, 61, 149-154 (1983)
105. Kölle, W.; K.H.Schwer; H.Güsten;
Identifizierung schwer abbaubarer Stoffe im Rhein und Rheinuferfiltrat;
Vom Wasser, 39, 109-119 (1972)
106. Demirjan, Y.A.; et al.;
Land treatment of contaminated sludge with waste water irrigation;
J. Water Pollut. Contr. Fed., 56, 371-78 (1984)
107. Jori, A.; et al.;
Ecotoxicological profile of p-Dichlorobenzene;
Ecotoxicol. and Env. Safety, 6,413-432 (1982)
108. Malle, K.G.;
Die Bedeutung der 129 Stoffe der EG-Liste für den Gewässerschutz;
Z. Wasser Abwasser Forsch., 17, 75-78 (1984)
109. Fuchs, F.;
Gelchromatographische Trennung von organischen Wasserinhaltsstoffen;
Vom Wasser, 65, 93-105 (1985)
110. Becher, G.; et al.;
High performance size exclusion chromatography of chlorinated natural humic water and mutagenicity studies using the microscale fluctuation test;
Env. Sci. & Technol., 19, 422-426 (1985)
111. Plöger, E.;
Die Anwendung einer differenzierten Meßtechnik der GC/MS zur Idetifizierung von organischen Gewässerinhaltsstoffen;
in H.Böhnke (Hrsg.);
Einsatz der Gaschromatographie in der Wasser- und Abwasseranalytik; Absicherung der Befunde über Massenspektroskopie;
Gewässerschutz·Wasser·Abwasser; 72,15-38;
Aachen 1985
112. Horning, E.C.; et al.;
Atmospheric pressure ionisation massspectrometry;
J.Chromatogr.;142;481-495 (1977)
113. Beyerman, K.;
Organische Spurenanalyse;
Stuttgart 1982

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, W. Bues, H. Eckstein, G. Gauglitz, J. Gelinek, D. Gündermann, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M.Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, P. Krauß, E. Lindner, I.P. Lorenz, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, W. Rundel, F.F. Seelig, J.Strähle, E. Stumpp, H. Suhr, W. Voelter, W. Zeil

Lebenslauf

Geboren am 11.6.1955 als als drittes Kind des Schreiners Johann Völker und seiner Frau Anni in Bad Hersfeld.

Einschulung 1962 in der Lingg-Schule Bad Hersfeld.

1966 Wechsel auf die Alte Klosterschule Bad Hersfeld.

Abitur im Mai 1974.

Aufnahme des Chemiestudiums an der Technischen Universität in Clausthal-Zellerfeld zum Wintersemester 1974/75.

Vordiplomprüfung im Sommersemester 1977.

Anschließend Wechsel an die Eberhard-Karls-Universität Tübingen.

Ebenda mündliche Diplomhauptprüfung im März und April 1981.

Von Mai bis Oktober 1981 Diplomarbeit bei Prof. Dr. P. Krauß zum Thema "Vergleichende Untersuchung zum Schadstoffgehalt süddeutscher Müllkomposte".

Ab November 1981 bis Ende Februar 1983 Zivildienst an der Schule für geistig Behinderte in Herrenberg.

Von August 1983 bis Dezember 1985 experimenteller Teil der Doktorarbeit bei Prof. Dr. P. Krauß "Über das Verhalten von Schwermetallen und chlororganischen Verbindungen bei der Klärschlammkompostierung".